الطبعة الثانية

الاتجاهات الحديثة فى المبيدات ومكافحة الحشرات

الجزء الأول

«الاقتصاديات - التركيب - السلوك»

تأليف

الدكتور / زيدان هندى عبد الحميد — الدكتور / محمد إبراهيم عبد المجيد

الدار العربية للنشر والتوزيع



الاتجاهات الحديثة في المبيدات ومكافحة الحشرات

الجــزء الأول

« الاقتصاديات ـــ التركيب ـــ السلوك »

١٩٩٥

الطبعة الثانية

الاتجاهات الحديثة فى المبيدات ومكافحة الحشرات

الجـــزء الأول

« الاقتصـــاديات ــ التركيب ــ الســلوك »

تأليــــف

الدكتور / زيدان هندى عبد الحميد
أستاذ كيمياء المبيدات ــ كلية الزراعة
جامعة عين شمس

الدكتور / محمد إبراهيم عبد المجيد
أستاذ المبيدات ومكافحة الآفات ــ كلية الزراعة
جامعة عين شمس

الدار العربية للنشر والتوزيع



• حقــوق النشــــر

الاتجاهات الحديثة فى المبيــدات ومكافحــة الحشــرات

الجــزء الأول

« الاقتصاديات ــ التركيب ــ السلوك »

الطبعة الثانية

رقـم الأيــداع

٩٥/٧٢١١

I. S. B. N.

977 - 258 - 082 - 9

٣٢ ش عباس العقاد – مدينة نصر – القاهرة

ت : ٢٦٢٥١٥٢ – ٢٦٢٣٣٧٧ فاكس : ٢٦٢٣٣٧٧

مقدمة الناشر

يتزايد الاهتمام باللغة العربية فى بلادنا يومًا بعد يوم ، ولاشك أنه فى الغد القريب ستستعيد اللغة العربية هيبتها التى طالما امتهنت وأذلت من أبنائها وغير أبنائها ، ولا ريب فى أن إذلال لغة أية أمة من الأمم هو إذلال ثقافى وفكرى للأمة نفسها ، الأمر الذى يتطلب تضافر جهود أبناء الأمة رجالًا ونساءً ، طلابًا وطالبات ، علماء ومثقفين ، مفكرين وسياسيين فى سبيل جعل لغة العروبة تحتل مكانتها اللائقة التى اعترف المجتمع الدولى بها لغه عمل فى منظمة الأمم المتحدة ومؤسساتها فى أنحاء العالم ؛ لأنها لغة أمة ذات حضارة عريقة استوعبت — فيما مضى — علوم الأمم الأخرى ، وصهرتها فى بوتقتها اللغوية والفكرية ؛ فكانت لغة العلوم والآداب ، ولغة الفكر والكتابة والمخاطبة .

إن الفضل فى التقدم العلمى الذى تنعم به دول أوروبا اليوم يرجع فى واقعه إلى الصحوة العلمية فى الترجمة التى عاشتها فى القرون الوسطى . فقد كان المرجع الوحيد للعلوم الطبية والعلمية والاجتماعية هو الكتب المترجمة عن العربية لابن سينا وابن الهيثم والفارابى وابن خلدون وغيرهم من عمالقة العرب . ولم ينكر الأوروبيون ذلك ، بل يسجل تاريخهم ما ترجموه عن حضارة الفراعنة والعرب والإغريق ، وهذا يشهد بأن اللغة العربية كانت مطواعة للعلم والتدريس والتأليف ، وأنها قادرة على التعبير عن متطلبات الحياة وما يستجد من علوم ، وأن غيرها ليس بأدق منها ، ولا أقدر على التعبير . ولكن ما أصاب الأمة من مصائب وجمود بدأ مع عصر الاستعمار التركى ، ثم البريطانى والفرنسى ، عاق اللغة من النمو والتطور ، وأبعدها عن العلم والحضارة ، ولكن عندما أحس العرب بأن حياتهم لابد من أن تتغير ، وأن جمودهم لابد أن تدب فيه الحياة ، اندفع الرواد من اللغويين والأدباء والعلماء فى إنماء اللغة وتطويرها ، حتى أن مدرسة قصر العينى فى القاهرة ، والجامعة الأمريكية فى بيروت درَّستا الطب بالعربية أول إنشائهما . ولو تصفحنا الكتب التي ألفت أو تُرجمت يوم كان الطب يدرس فيها باللغة العربية لوجدناها كتبًا ممتازة لا تقل جودة عن أمثالها من كتب الغرب فى ذلك الحين ، سواء فى الطبع ، أو حسن التعبير ، أو براعة الإيضاح ، ولكن هذين المعهدين تنكرا للغة العربية فيما بعد ، وسادت لغة المستعمز ، وفرضت على أبناء الأمة فرضًا ، إذ رأى الأجنبى أن فى خنق اللغة مجالًا لعرقلة تقدم الأمة العربية . وبالرغم من المقاومة العنيفة التى قابلها ، إلا أنه كان بين المواطنين صنائع سبقوا الأجنبى فيما يتطلع إليه ، فتفننوا فى أساليب التملق له اكتسابًا لمرضاته ، ورجال تأثروا بحملات المستعمر الظالمة ، يشككون فى قدرة اللغة العربية على استيعاب الحضارة الجديدة ، وغاب عنهم ما قاله الحاكم الفرنسى لجيشه الزاحف إلى الجزائر : « علموا لغتنا وانشروها حتى تحكم الجزائر ، فإذا حَكمت لغتنا الجزائر ، فقد حكمْناها حقيقة . »

فهل لى أن أوجه نداءً إلى جميع حكومات الدول العربية بأن تبادر — فى أسرع وقت ممكن — إلى اتخاذ التدابير ، والوسائل الكفيلة باستعمال اللغة العربية لغة تدريس فى جميع مراحل التعليم العام ، والمهنى ، والجامعى ، مع العناية الكافية باللغات الأجنبية فى مختلف مراحل التعليم لتكون وسيلة الاطلاع على تطور العلم والثقافة والانفتاح على العالم . وكلنا ثقة من إيمان العلماء والأساتذة بالتعريب ، نظراً لأن استعمال اللغة القومية فى التدريس ييسر على الطالب سرعة الفهم دون عائق لغوى ، وبذلك تزداد حصيلته الدراسية ، ويُرتفع بمستواه العلمى ، وذلك يعتبر تأصيلًا للفكر العلمى فى البلاد ، وتمكيناً للغة القومية من الازدهار والقيام بدورها فى التعبير عن حاجات المجتمع ، وألفاظ ومصطلحات الحضارة والعلوم .

ولا يغيب عن حكومتنا العربية أن حركة التعريب تسير متباطئة ، أو تكاد تتوقف ، بل تُحارب أحيانًا ممن يشغلون بعض الوظائف القيادية فى سلك التعليم والجامعات ، ممن ترك الاستعمار فى نفوسهم عُقدًا وأمراضًا ، رغم أنهم يعلمون أن جامعات إسرائيل قد ترجمت العلوم إلى اللغة العبرية ، وعدد من يتخاطب بها فى العالم لا يزيد على خمسة عشر مليون يهوديًا ، كما أنه من خلال زياراتى لبعض الدول ، واطلاعى وجدت كل أمة من الأمم تدرس بلغتها القومية مختلف فروع العلوم والآداب والتقنية ، كاليابان ، وإسبانيا ، ودول أمريكا اللاتينية ، ولم تشكك أمة من هذه الأمم فى قدرة لغتها على تغطية العلوم الحديثة ، فهل أمة العرب أقل شأنًا من غيرها ؟!

وأخيرًا .. وتمشيًا مع أهداف الدار العربية للنشر والتوزيع ، وتحقيقًا لأغراضها فى تدعيم الإنتاج العلمى ، وتشجيع العلماء والباحثين فى إعادة مناهج التفكير العلمى وطرائقه إلى رحاب لغتنا الشريفة ، تقوم الدار بنشر هذا الكتاب المتميز الذى يعتبر واحدًا من ضمن ما نشرته – وستقوم بنشره – الدار من الكتب العربية التى قام بتأليفها نخبة ممتازة من أساتذة الجامعات المصرية والعربية المختلفة .

وبهذا ... ننفذ عهدًا قطعناه على المُضِىّ قُدُمًا فيما أردناه من خدمة لغة الوحى ، وفيما أراده الله تعالى لنا من جهاد فيها .

وقد صدق الله العظيم حينما قال فى كتابه الكريم ﴿ وَقُلِ اعْمَلُوا فَسَيَرَى اللهُ عَمَلَكُمْ وَرَسُولُه والمؤمنُون ، وستُردّون إلى عالِم الغَيب والشّهَادَة فَيُنبئكم بما كُنْتُم تَعْمَلون ﴾ .

محمد دربالة

الدار العربية للنشر والتوزيع

مقدمـــة

نتشرف بأن نقدم لقرائنا الأعزاء الجزء الأول من هذا الكتاب ، وخاصة للطلاب الدارسين ، والزملاء العاملين فى مجال مكافحة الآفات ، والذين يقومون بدور حيوى فى سبيل تحقيق برامج الأمن الغذائى للسكان ، والحفاظ على الصحة العامة . ونظراً لتلك الزيادة الرهيبة في تعداد السكان ، والتى بلغت وفقاً لتقرير صندوق الأمم المتحدة للسكان ، في يوليو ١٩٨٧م حوالى خمسة مليارات نسمة ... أصبحت عملية إنتاج الغذاء الكافى لهذا العدد السكانى الضخم أمرًا ضروريًا للغاية . ومن ثم .. أصبحت مشاركة الآفات لغذاء الانسان من أكثر المشاكل تعقيداً ؛ إذ بلغ الفقد فى المحاصيل نتيجة الاصابة بالحشرات ، والأمراض ، والحشائش حوالى ٣٥٪ من إنتاج المحاصيل .

وقد قصدنا أن يكون الكتاب محاولة جادة لتشخيص وإلقاء الضوء على ماهية مبيدات الآفات من حيث اقتصاديات استخدام المبيدات ، والقواعد المنظمة لتسجيل وتداول المبيدات ، وأساسيات تحليل ، وتقييم ، وتجهيز ، وتطبيق المبيدات ، مسترشدين فى ذلك بالتطور التاريخى لصناعة المبيدات ، ومكافحة المبيدات بالوسائل الكيميائية ، وغير الكيميائية .

لقد قال الله سبحانه وتعالى فى تنزيله العزيز :

﴿ فأرسلنا عليهم الطوفان والجراد والقمل والضفادع والدم آيات مفصلات ، فاستكبروا وكانوا قومًا مجرمين ﴾

(الآية ١٣٣ / سورة الأعراف)

ولايعنى ذلك بطبيعة الحال أن العلاقة بين الحشرات والانسان سيئة على طول الخط ؛ لما تسببه الحشرات من أضرار صحية بالانسان ، وحيواناته المستأنسة ، وزراعاته التى تتوقف عليها حياته ورفاهيته . فعلى الجانب الآخر .. يوجد العديد من الحشرات النافعة ، مثل : عسل النحل ، والذى يقوم بإسهام ضخم فى عمليتى التلقيح : الذاتى والخلطى لأزهار المحاصيل المختلفة ، وأشجار الفاكهة ، فضلًا عن إخراج العسل ، والذى أثبتت الدراسات العلمية – يومًا بعد يوم – أهميته البالغة فى شفاء العديد من الأمراض ، والعلل التى لاتفيد معها الأدوية المختلفة . وقد ورد ذلك فى قوله تعالى :

﴿ وأوحى ربك إلى النحل أن اتخذى من الجبال بيوتًا ، ومن الشجر ، ومما يعرشون . ثم كُلى من كل الثمرات ، فاسلكى سبل ربك . ذلك يخرج من بطونها شراب مختلف ألوانه ، فيه شفاء للناس . إن فى ذلك لآية لقوم يتفكرون ﴾

(الآيات ٦٨ ، ٦٩ / سورة النحل)

لعل البعض يؤمن بسهولة قتل الحشرات باستخدام السموم ، وإن كان هذا يحدث أحيانًا ، إلّا أن هذه الكائنات مزودة بالعديد من وسائل الحماية المتطورة ، علاوة على قدرتها الفائقة على تحمل فعل السموم بعد تكرار التعرض لها ، ولعل التحدى القائم بين الانسان والحشرات خير شاهد على ذلك .

وانطلاقاً من التزامنا بتحديث الموضوعات التى يتضمنها هذا الجزء ، آثرنا أن نضيف للكتاب أحدث قائمة مصطلحات ظهرت – حتى الآن – فى مجال مبيدات الآفات ، وذلك لتحقيق أقصى فائدة ممكنة .

نرجو أن تكون لهذه الاضافة أثرها فى إلقاء الضوء على الأسلوب الأمثل لدراسة اقتصاديات ، وسلوك ، وتركيب الحشرات والمبيدات بما يحقق الفائدة المرجوة منه .

والله ولى التوفيق ،

المؤلفان

الإهـــداء

إلـى .....
أفـراد أســرتينـا الكــرام ....
أســاتذتنا الأجــلاء
زمـلائنـا الأوفيـــاء
طـلابنـــا الأعـــزاء
ذلك القبــس مـن العلـم الـذى نرجـو أن
يرسم أبعاداً جـديدة لآفات مستقـبل فكــرى مشـــوق

المؤلفـــان

المحتـــويات

القســم الأول

اقتصاديات ـ تسجيل ـ تحليل ـ تقيم ـ تجهيز وتطبيق المبيدات

الفصل الأول : إقتصاديات وتكنولوجيا واعتبارات استخدام المبيدات فى مكافحة الآفات .

أولاً : مقدمة عن مكافحة الآفات ١٩

ثانياً : أهمية استخدام المبيدات فى مكافحة الآفات ٢٣

ثالثاً : تطور تكنولوجيا استخدام المبيدات ٢٧

رابعاً : خطورة الاستثمار فى صناعة المبيدات ٣١

خامساً : الاعتبارات الواجب مراعاتها لاتخاذ قرار استخدام المبيدات ٣٨

سادساً : تاريخ استخدام المبيدات فى مصر ٤٦

الفصل الثانى : القواعد المنظمة لتسجيل وتداول المبيدات

أولاً : مقدمة ٥٧

ثانياً : بعض المسميات الخاصة بتسجيل المبيدات ٥٨

ثالثاً : البيانات المطلوبة لتسجيل المبيد ٦٤

رابعاً : التعليمات الخاصة بالاستخدام ٨٠

خامساً : قانون تداول المبيدات المصرى ٨٤

الفصل الثالث : أساسيات تحليل وتقدير مستحضرات ومخلفات المبيدات

أولاً : مقدمة ٩٥

ثانياً : أسس تحليل مستحضرات المبيدات ٩٦

ثالثاً : أسس تقدير مخلفات المبيدات ١٠٣

رابعاً : المشاكل المتعلقة بتقدير مخلفات الثابتة ١١٤

خامساً : الاعتبارات الواجب مراعاتها قبل أخذ العينة ١١٧

سادساً : الاعتبارات الواجب مراعاتها عند أخذ العينات ١٢٢

سابعاً : تجهيز العينات ١٢٥

الفصل الرابع : أهمية مستحضرات المبيدات فى مكافحة الآفات

أولاً : مقدمة ١٣٧
ثانياً : بعض المعلومات والمصطلحات الأساسية فى مجال مستحضرات المبيدات ١٤٠
ثالثاً : الخواص المحددة لكفاءة المستحضرات ١٤٥

الفصل الخامس : طرق استخدام مبيدات الآفات كعامل محدد لنجاح المكافحة الكيميائية

أولاً : مقدمة ١٦٧
ثانياً : طرق استخدام المبيدات ١٦٨

الفصل السادس : بعض جوانب الرش الجوى ووسائل إحكام ومتابعة التطبيق .

أولاً : مقدمة ١٩١
ثانياً : اقتصاديات ومتطلبات الرش الجوى ١٩٣
ثالثاً : طبيعة الرش ١٩٧
رابعاً : الخواص الطبيعية لمخلفات الرش بالـ ULV على الأهداف الحيوية ٢١٠
خامساً : التعليمات التنفيذية للرش بالطائرات فى مصر ٢١١

القســم الثــانى
التخصص والعلاقة بين التركيب الكيميائى والفاعلية

الفصل الأول : الأهمية الاستراتيجية لتخليق وتوفير مبيدات كيميائية متخصصة

أولاً : مقدمة ٢٢٣
ثانياً : أساسيات الفعل المتخصص للسبيدات الحشرية ٢٢٩

الفصل الثانى : العلاقة بين التركيب الكيميائى للمبيدات والتأثير البيولوجى ضد الآفات

أولاً : مقدمة ٢٤٥
ثانياً : النشاط والفاعلية الكيميائية ٢٥٨
ثالثاً : العلاقة بين التركيب الكيميائى والفاعلية البيولوجية ٢٦٢

القســم الثـالـث
المجموعات الكيميائية المختلفة لمبيدات الآفات

الفصل الأول : أهم مجموعات المبيدات الحشرية

أولاً : مقدمة ٢٨١
ثانياً : بعض استنتاجات عن العلاقة بين التركيب والفاعلية ٢٨٤
ثالثاً : المبيدات غير العضوية ٢٨٧

الفصل الثانى : المركبات ذات الأثر الطبيعى

أولاً : المواد الكيميائية الموجودة طبيعيًا فى النباتات ٢٩٧
ثانياً : المبيدات الحشرية من أصل نباتى ٣٠٢

الفصل الثالث : مركبات الكلور العضوية

أولاً : الـ (د. د. ت) ومشتقاته ٣١١
ثانياً : سادس كلوريد البنزين ، واللندين ٣١٨
ثالثاً : المركبات الحلقية الكلورينية (السيكلودايين) ٣١٩

الفصل الرابع : المبيدات الفوسفورية العضوية

أولاً : مقدمة ونظرة تاريخية ٣٢٥
ثانياً : الأهمية الحيوية للفوسفور ، والخواص المميزة للمبيدات الحشرية الفوسفورية العضوية ٣٢٨

الفصل الخامس : مبيدات الكاربامات

أولاً : مقدمة ٣٣٩
ثانياً : تمثيل الكاربامات ٣٤٤
ثالثاً : تنشيط الكاربامات ٣٤٦

الفصل السادس : البيرثرينات المخلقة

أولاً : بعض الصفات الأساسية للبيرثرينات الطبيعية والمخلقة ٣٥١
ثانياً : أهمية البيرثرينات المخلقة فى مكافحة الآفات ٣٥٢
ثالثاً : التطور التاريخى للبيرثرينات المصنعة ٣٥٣

رابعاً : تركيب البيرثرينات المخلقة ٣٥٤
خامساً : أساس تقييم كفاءة البيرثرينات المخلقة ومكونات الإسترات ٣٦٢
سادساً : التمثيل المقارن للبيرثرينات المخلقة الحديثة ٣٦٥
سابعاً : الانهيار الضوئى للبيرثرينات المخلقة ٣٧٨
ثامناً : تقنيات التفاعلات الضوئية للبيرثرينات ٣٨٣
تاسعاً : موقف تداول المركبات بين الشركات ٣٨٤

القسم الرابع
سمية المبيدات على الحشرات والإنسان

الفصل الأول : أهم العوائق التى تعترض دخول المبيدات داخل جسم الحشرات

أولاً : نبذة تاريخية ، وأهم المجموعات الرئيسية ٣٩٣
ثانياً : حساسية الحشرات لدخول السموم ٣٩٨

الفصل الثانى : بعض المعلومات الأساسية المتعلقة بسمية المبيدات على الحشرات والثدييات

أولاً : مجالات علم دراسة السموم ٤١٧
ثانياً : الفعل الدوائى والسام لبعض السموم الهامة ٤١٨
ثالثاً : الفعل المتخصص للمبيدات الحشرية ٤١٩
رابعاً : أعراض التسمم بالمبيدات الحشرية ٤٢١
خامساً : كيفية إحداث القتل ٤٢٤
سادساً : تتابع حدوث التسمم حتى الموت ٤٢٥
سابعاً : المعلومات الكيميائية الواجب معرفتها ووضعها فى الاعتبار ٤٢٧
ثامناً : ميكانيكية إحداث الأثر السام ٤٢٩

الفصل الثالث : فارماكولوجيا الأعصاب فى الحشرات

أولاً : التوصيل العصبى ٤٣٣
ثانياً : النقل الاتصالى ٤٣٩
ثالثاً : أنواع الاستريزات ٤٤٣
رابعاً : أثر المبيدات الحشرية على النظم الحيوية فى العصب ٤٤٥

الفصل الرابع : طرق التأثير والسمية النوعية للمبيدات

أولاً : مجموعات المبيدات الحشرية غير العضوية ٤٤٩
ثانياً : المبيدات الحشرية العضوية من الأصل النباتى ٤٥٥
ثالثاً : المبيدات الكلورينية ٤٦٥
رابعاً : المبيدات الفوسفورية العضوية ٤٧٣
خامساً : مبيدات الكاربامات ٤٨٣

الفصل الخامس : التأثير السمى العصبى المتأخر لبعض المبيدات الفوسفورية العضوية

أولاً : مقدمة ٤٨٩
ثانياً : العوامل التى تؤخذ فى الاعتبار عند دراسة التأثير السمى العصبى المتأخر فى الحيوان ٤٩٢
ثالثاً : هستولوجيا التأثير السمى العصبى المتأخر فى الدجاج ٤٩٤
رابعاً : العلاقة بين التركيب الكيميائى والتأثير السام المتأخر ٤٩٥
خامساً : تقنيات الفعل العصبى السام للمبيدات الفوسفورية العضوية ٥٠٠
سادساً : التأثير السمى العصبى للمركبات الفوسفورية العضوية فى الإنسان ٥٠٣

الفصل السادس : التأثيرات الطفرية لمبيدات الآفات

الفصل السابع : الاحتياطات الوقائية من خطر التسمم بالمبيدات

أولاً : بالنسبة للإنسان ٥١٧
ثانياً : بالنسبة للحيوان ٥١٩

الفصل الثامن : تمثيل مبيدات الآفات

أولاً : مقدمة ٥٢٣
ثانياً : أهم طرق تمثيل مبيدات الآفات ٥٢٧
ـــ المراجع ٥٤٣
ـــ قائمة المصطلحات ٥٥١

القسم الأول

اقتصاديات ــ تسجيل ــ تحليل ــ تقيم ــ تجهيز وتطبيق المبيدات

الفصل الأول : اقتصاديات وتكنولوجيا واعتبارات استخدام المبيدات فى مكافحة الآفات .

الفصل الثانى : القواعد المنظمة لتسجيل وتداول المبيدات .

الفصل الثالث : أساسيات تحليل وتقدير مستحضرات ومخلفات المبيدات .

الفصل الرابع : الدور الهام الذى تلعبه مستحضرات المبيدات فى مكافحة الآفات .

الفصل الخامس : طرق استخدام مبيدات الآفات كعامل محدد لنجاح المكافحة الكيميائية .

الفصل السادس : بعض جوانب الرش الجوى ، ووسائل إحكام ومتابعة التطبيق .

الفصـــل الأول

اقتصاديات وتكنولوجيا واعتبارات استخدام المبيدات
فى مكافحة الآفات

أولاً : مقدمة عن مكافحة الآفات .
ثانياً : أهمية استخدام المبيدات فى مكافحة الآفات .
ثالثاً : تطور تكنولوجيا استخدام المبيدات .
رابعاً : خطورة الاستثمار فى صناعة المبيدات .
خامساً : الاعتبارات الواجب مراعاتها لاتخاذ قرار استخدام المبيدات .
سادساً : تاريخ استخدام المبيدات فى مصر .

الفصل الأول

اقتصاديات وتكنولوجيا واعتبارات استخدام المبيدات في مكافحة الآفات

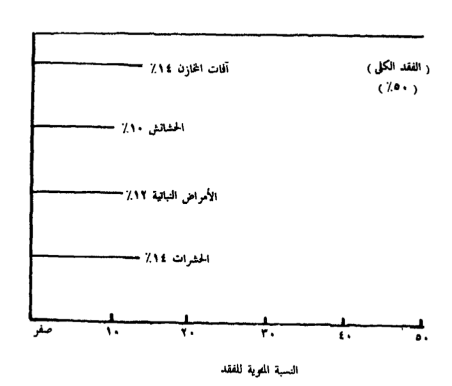
أولا : مقدمة عن مكافحة الآفات

١ ـ تعريف الآفة والضرر

عرَّف Conway عام ١٩٦٨ الآفة Pest بأنها عبارة عن كائن حى يسبب أضراراً للإنسان وممتلكاته . وتسبب هذه الأضرار نقصاً فى قيمة وكمية مصادر ومقومات حياة الإنسان الهامة نتيجة للتأثير على إنتاجية ونوعية المحاصيل المختلفة والمواد الغذائية والألياف ، وذلك من خلال نقل مسببات الأمراض ، أو إحداث خلل فى النظام البيئى . وتشمل الآفات مدى واسعاً من الكائنات الحية ، فهى تضم الحشرات Insects ، والحلم Mites ، والقراد Ticks ، والنيماتودا Nematodes ، والفطريات Fungi ، والبكتريا Bacteria ، والفيروسات Viruses ، والحشائش Weeds ، والقوارض Rodents والطيور Birds ، والرخويات Molluscs ، والقشريات Crustaceans وغيرها . كذلك تضم الآفات بعض الحيوانات الثديية ، مثل القيوط (ذئب شمال أمريكى) Coyote ، والآيل (حيوان مجتر من ذوى الظلف) Deer . ويتوقف تصنيف الكائن الحى تحت قسم الآفات على مستوى إحداثه للضرر ، فقد لا يبدو الكائن الحى فى صورة آفة تحت ظروف المعيشة المناسبة ، ولكنه يتحول إلى آفة عندما يواجهه الإنسان ويحتدم الصراع بينهما ؛ ومن ثم يختل التوازن . وقد ظهرت الآفات على وجه الأرض قبل الإنسان بملايين السنين . وأثبتت الحفريات ظهور النباتات أولاً ، ثم الحيوان ، ثم الإنسان .

وتسبب الآفات خسائر بالغة للمحاصيل الزراعية ، حيث بلغت حوالى ٥٠٪ وفقاً للبيانات التى نشرتها منظمة الأغذية والزراعة (FAO) عام ١٩٦٧ . ويوضح شكل (١ ـ ١) توزيع نسب الفقد فى المحاصيل ، نتيجة للإصابة والضرر بالآفات .

وتعتبر الحشرات من أخطر أنواع الآفات ، فقد سجل منها حوالى ١٠ آلاف نوعاً كآفات هامة



شكل (١ - ١) الفقد فى المحاصيل وفقا لبيانات منظمة الأغذية العالمية (cramer عام ١٩٦٧)

على المحاصيل ، والحيوانات النافعة ، والإنسان ، والمنتجات المخزونة . ويوجد بالولايات المتحدة الأمريكية وحدها حوالى ١٥٠ ــ ٢٠٠ نوعاً من الآفات الحشرية الخطيرة ، وحوالى ٤٠٠ ــ ٥٠٠ نوعاً آخر قد تحدث أضراراً اقتصادية خطيرة فى بعض الأحيان . كما يوجد حوالى ثلاثين ألف نوع من النباتات تندرج تحت الحشائش ، منها حوالى ١٨٠٠ نوع تسبب أضراراً اقتصادية هامة وخطيرة ضد المحاصيل الزراعية ، وذلك بالإضافة إلى النباتات الدنيئة ، مثل : الطحالب ، والنباتات الطفيلية ، والنباتات المفرزة للسموم . كما بلغ عدد الأمراض النباتية المتسببة عن الفطريات والمسجلة بالولايات المتحدة الأمريكية حوالى مائة ألف مرض معد للنباتات تتسبب بواسطة ٨٠٠٠ نوع من النيماتودا ، و ٢٥٠ نوعاً من الفيروسات ، و ١٦٠ نوعاً من البكتريا .

ويقوم المزارعون بمكافحة الآفة علاجيًّا إذا أحدثت ضرراً بسيطاً للمحصول ، حتى لا يستفحل الضرر ، وأحياناً تتم المكافحة الوقائية حتى مع غياب الآفة كإجراء وقائى ، وضماناً لعدم حدوث الإصابة . وفى معظم الأحيان قد يكون الإفراط فى استخدام المبيدات الكيميائية وقاية للمحصول من أى إصابة متوقعة ، أو استخدامها دون خطة مدروسة وبأسلوب غير علمى عملاً له آثار سلبية من الناحية الأقتصادية والبيئية . وبوجه عام .. تعتمد عملية الكيميائية على تقدير مدى الفقد فى المحصول ، وعلاقته بتعداد الآفة المستهدفة . وقد يرجع الضرر الواقع على المحصول فى معظم الأحيان إلى تراكم الضرر لمجموعة من الآفات المختلفة . ولذا فإنه من الضرورى دراسة تأثير المعقد الآفى Pest Complex على المحصول .

٢ ــ أصل ونشوء مكافحة الآفات Genesis of Pest Control

أدخل الإنسان من قديم الزمان العديد من الوسائل بغرض حماية المحاصيل من الآفات الضارة ، بعضها بيولوجي أو زراعى أو طبيعى بتقسيمات ومدلولات الوقت الراهن . وقد أثبتت معظم هذه الطرق كفاءة عالية فى وقاية المحاصيل من أخطار الآفات الضارة . وتسجل النقوش الهيروغليفية الفرعونية القديمة استخدام القدماء المصريين لبصل العنصل Red Squill فى مكافحة الفئران . كما استخدم السوماريون عام ٢٥٠٠ قبل الميلاد مركبات الكبريت الطبيعية لمكافحة الحشرات والحلم . وفى عام ١٥٠٠ قبل الميلاد ، وعلى بعد آلاف الأميال شرق سومر ، استخرج الصينيون المبيدات الحشرية من مصادر نباتية ، واستخدموها فى حماية بذور النباتات من الإصابات الحشرية ، وكذا لتدخين النباتات المصابة فعلاً ببعض الآفات الحشرية .

وقد قام الصينيون قبل عدة قرون من الميلاد بإدخال كثير من طرق ووسائل المكافحة بغرض التحكم فى كثافة الآفات الحشرية عن طريق استخدام الأعداء الحيوية ، وكذا تنظيم توقيت زراعة المحاصيل . وفى عام ٣٠٠ بعد الميلاد أدخلت طرق مكافحة الحشرات من خلال مزارع المفترسات ، حيث أطلق نوع من النمل المفترس على الخنافس الثاقبة لأشجار الفاكهة . وظهرت أول طريقة لمكافحة الحشائش عام ٦٠٠٠ ــ ٥٠٠٠ قبل الميلاد ، حيث قام الإنسان بالتخلص منها عن طريق جمعها يدويًا . وظهرت أول فأس خشبية عام ٢٠٠٠ ــ ٣٠٠٠ قبل الميلاد ، كما ظهر أول محراث خشبى عام ١٠٠٠ قبل الميلاد ، بينما استخدم أول محراث حديدى تجره الأحصنة عام ١٨٣٧ .

٣ ــ الأسس الحديثة فى مكافحة الآفات Foundations of Modern Pest Control

تميز النصف الثانى من القرن التاسع عشر وأوائل القرن العشرين بحدوث نهضة كبيرة فى مجال مكافحة الآفات ، حيث تم تحديد أسس هذا العلم ، كما أنشىء العديد من محطات التجارب والبحوث الزراعية فى مختلف بلدان العالم ، وتحت ظروف بيئية متباينة . وبدأ العلماء فى اكتشاف الأسس البيولوجية لطرق مكافحة الآفات باستخدام مقياس المحاولة والخطأ Trial and Error . كما حدثت عمليات التنظيم والتحكم فى البيئة الخاصة بالآفات ، والتى تعمل على تعظيم استخدام طرق المكافحة البيولوجية أو البيئية ، وذلك اعتماداً على الحدس والتخمين من جانب ، وعدم وجود بدائل من جانب آخر . وفى أواخر القرن الثامن عشر تم تحديد ملامح علم البيئة Ecology على يد عالم الحشرات الأمريكى Stephen A. Forbes بجامعة الينوى . ومنذ هذه الفترة استحدثت وطورت مكافحة الحشرات المبنية على الأسس البيئية . وكان من نتيجة ذلك أن ظهرت فى هذا العصر بعض الخبرات الرائدة فى مجال مكافحة الآفات على أسس وقواعد بيئية تتكامل مع طرق ووسائل المكافحة الأخرى ، مثل ظهور أصناف نباتية مقاومة لبعض الآفات الضارة والعمليات الزراعية والمكافحة الحيوية . ونتيجة لهذه المجهودات ظهرت فلسفة التحكم المتكامل للآفات فى منتصف السبعينيات .

ومن أمثلة مكافحة الآفات وفقاً للمبادىء والأسس البيئية التى اتبعت قبل استخدام الكيميائيات ما

حدث مع حشرة سوس اللوز Anthonomus grandis التى تعتبر من أخطر الحشرات فى وسط أمريكا ، والتى انتقلت إلى مناطق القطن بالولايات المتحدة الأمريكية فى نهاية القرن الثامن عشر ، حيث اعتمدت طريقة مكافحة هذه الحشرة على زراعة أصناف القطن المبكرة النضج ، ومن ثم تفادى زيادة تعداد هذه الحشرة بشكل ملحوظ فى الفترة المتأخرة من نمو نباتات العائل . كما استخدمت بعض الطرق الزراعية ، مثل : القضاء على مخلفات المحاصيل ، وكذلك بعض الطرق الحيوية والبيئية . وعند ظهور زرنيخات الكالسيوم عام ١٩١٩ كمبيد كيميائى غير عضوى ضد هذه الآفة ، أوصى العلماء بعدم استخدامه إلا عند الضرورة القصوى ، وذلك فى حالة فشل الطرق غير الكيميائية فى منع هذه الآفة من إحداث أضرار اقتصادية .

وقد سار علماء أمراض النبات على نفس الدرب ، حيث تمكنوا من تنظيم تعداد الأمراض النباتية الهامة فى نهاية القرن الثامن عشر وبداية القرن التاسع عشر . وعلى سبيل المثال .. أمكن اكتشاف العديد من الأصناف النباتية المقاومة لبعض الأمراض الهامة ، كما أمكن تربيتها ، خاصة بعد اكتشاف قانون « مندل » الوراثى عام ١٩٠٠ . ويلى ذلك تحقيق سلسلة كبيرة من الاكتشافات العلمية فى هذا المجال ، ومازالت مستمرة حتى هذا اليوم .

وفى نهاية القرن الثامن عشر وأوائل القرن التاسع عشر ظهرت بعض التطورات الإيجابية فى مكافحة الآفات المرتبطة بالصحة العامة . ففى عام ١٨٩٣ اكتشف أن القراد يقوم بنقل مرض حمى التكساس (تسببه نوع من البرتوزوا) وهو مرض يصيب الماشية . وقد أثار هذا الاكتشاف الانتباه إلى بعض ناقلات مسببات الأمراض فى الإنسان والحيوان . وفى عام ١٨٩٠ اكتشف أن ذبابة تسى تسى تعمل كحامل مسبب مرض النوم ، كما تحمل براغيث الفئران مسببات مرض الطاعون . وينقل الذباب حمى التيفود . ويعمل البعوض كناقل لطفيل الملاريا . وتقل خطورة الكثير من الأمراض عند مكافحة الحشرات والقراد الحامل لمسببات الأمراض ، خاصة الوبائية . وقد ظهرت استراتيجية التحكم فى تعداد البعوض فى أوائل القرن التاسع عشر ، استنادًا على التكامل البيئى لأماكن التوالد المائية ، بالإضافة إلى الاستخدام المعتاد للكيروسين لقتل الأطوار غير الكاملة من البعوض فى الماء . وقد أتاح بناء قناة بنما عام ١٩١٤ فرصة القضاء على البعوض الناقل للحمى الصفراء بالولايات المتحدة الأمريكية .

٤ – الاتجاه نحو المكافحة الكيميائية The Shift Toward Chemical Control

على الرغم من النجاح المبكر الذى تحقق مع نظم التحكم فى الآفات الزراعية وتلك التى لها علاقة بالصحة العامة ، اتجهت نظم المكافحة إلى استخدام المبيدات الكيميائية التى تميزت بفاعليتها وبساطة تطبيقها ، بالمقارنة بالطرق والوسائل الأخرى غير الكيميائية بالإضافة إلى رخص ثمنها وزيادة غلة المحصول المعامل بها . وقد حلت هذه الطريقة محل الكثير من الطرق الاخرى ، خاصة الزراعية والحيوية ، واستخدام الأصناف النباتية المقاومة . وسترد فيما بعد ـــ وبالتفصيل ـــ أهم الاعتبارات

التى أسهمت — ومازالت تساهم — فى استخدام هذه الكيميائيات فى مجال مكافحة الآفات الضارة ، ودورها فى تحقيق الأمن الغذائى للإنسان والحيوان .

ثانيا : أهمية استخدام المبيدات فى مكافحة الآفات

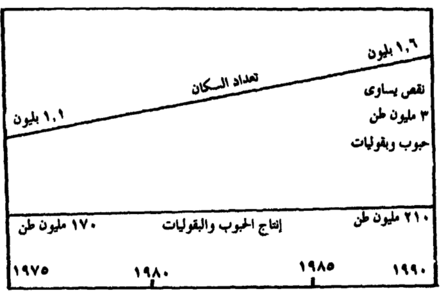
يتمثل السؤال المطروح أمام المهتمين بغذاء وكساء وصحة الإنسان وحيواناته المستأنسة على حد سواء فى استخدام أو عدم استخدام المبيدات على اختلاف أنواعها . وتشير الإحصائيات إلى ظاهرة ازدياد استعمال هذه الكيميائيات السامة بهدف زيادة إنتاجية المحاصيل المختلفة ، وحماية الإنسان من الآفات الضارة التى تهدد حياته ومستقبله . ولا يمكن أن نغفل الدور الهام والإيجابى الذى ساهمت به المبيدات فى هذا الخصوص ، وعلى النقيض من ذلك حدثت تأثيرات جانبية ضارة — ومازالت تحدث — فى البيئة بشمول أكبر من جراء التوسع فى مكافحة الآفات باستخدام المبيدات ، مما دعى البعض للقول أن المبيدات زادت من حجم المشاكل التى كان من المفروض أن تحلها نهائيًا لصالح الإنسان . ومن هذا المنطلق حدد المشتغلون فى ميدان مكافحة الآفات فلسفة خاصة تعتمد على اعتبارات عديدة تتمثل فى النواحى الاقتصادية ، والصحية ، والجمالية ، والسياسية ، والبيئية ، والنفسية ، والأخلاقية ، والأمنية لاستخدام المبيدات . ومن هذا المنطلق تجدر الإشارة إلى حقيقة لا جدال فيها ، وهى أن جميع المبيدات — وبدون استثناء — مواد سامة ، ولكنها تتفاوت فى سميتها تفاوتاً كبيراً تبعا لنوعها وتركيبها ، ومن ثم لا نتوقع أن تكون عديمة الضرر ، لذلك كانت فلسفة تحقيق توازن بين الفائدة والضرر عند تطبيق المبيدات ، ولو أن هذا من أصعب الأمور التى يمكن تحقيقها ، لأنها تتأثر بمدى فهم الإنسان وخبرته الشخصية فى هذا المجال .

ومما لا شك فيه أن المبيدات جزءًا مكملا للإنتاج الزراعى ، حيث تساعد فى زيادة إنتاج الغذاء العالمى ، وتحقيق عائد مجز للزراع . والفرق بين الدول النامية والمتقدمة فيما يتعلق بأهمية استعمال المبيدات أن الأخيرة تعتبرها استثماراً اقتصاديًا ، بينما الأولى تعطى الأولوية لمنع أو تقليل الفقد فى الغذاء نتيجة لمهاجمة الآفات . ولتأكيد هذا القول يكفى أن نذكر أن أكثر من ثلث الإنتاج العالمى من المبيدات يستخدم فى أمريكا الشمالية وأوروبا الغربية واليابان وفى الدول المتقدمة تحسب العلاقة بين التكلفة والفائدة من استخدام المبيدات بالنسبة للزراع والمستهلكون على السواء . وهنا يجب أن نفرق بين نوعين من التكاليف ، وهما المباشرة التى تتحملها المزرعة ، والثانية غير المباشرة ، والتى تتعلق بالاستثمار فى مجالات البحوث وتقليل المخلفات ، وما تقوم به الحكومات فى مجال مكافحة الآفات .

ولتأكيد دور وأهمية استخدام المبيدات يكفى أن نذكر أنه فى الولايات المتحدة الأمريكية وحدها كان الفاقد فى الإنتاج الزراعى بسبب الإصابة بالآفات حوالى ٣٤٪ فى الستينيات ، منها ١٣٪ للحشرات ، وفى السبعينيات كانت قيمة الفاقد حوالى ١١ر١ بليون دولار ، وفيما يتعلق بالصحة كان يصاب بالملاريا كمثال حوالى ٣٠٠ مليون إنسان ، ويموت نتيجة لهذا المرض الذى ينقله البعوض حوالى ٣ مليون . والآن ، وبعد استخدام المبيدات فى مكافحة هذا الناقل الحشرى انخفض

عدد المصابين إلى ١٢٠ مليوناً ، وبلغ عدد الوفيات مليوناً واحداً فقط ، بالرغم من تضاعف عدد السكان فى العالم . ولقد أشار Pimentel عام ١٩٧٣ إلى أن كل دولار ينفق على المبيدات يوفر ٣ دولارات فى أمريكا ، بينما فى بريطانيا وصلت النسبة ١:٦ . ويقال الآن إن النسبة بين التكلفة والفائدة من جراء استخدام المبيدات فى البلاد المتقدمة ١:٣ ، بينما فى البلاد النامية ١:١٥ر١ .

وتعانى معظم الدول النامية من نقص الغذاء ، حيث يزداد تعداد السكان بدرجة أكبر من زيادة الإنتاج الزراعى . وهذا النقص لا يمكن تعويضه أو التغلب عليه فى المستقبل القريب . ويوضح شكل (١ ــ ٢) هذه العلاقة فى قارة آسيا ، ما عدا الصين واليابان . ويتضح منه وجود عجز مقداره ٣٠ مليون طن حبوب ومواد بقولية عام ١٩٩٠ نتيجة لزيادة السكان .



شكل (١ - ٢) : إنتاج الحبوب والبقوليات وكذا تعداد السكان فى الدول الآسيوية ماعدا الصين واليابان .

والفقد فى الإنتاج الزراعى نتيجة للإصابة بالآفات لا جدال فيه . والإنسان فى صراع مستمر مع الآفات ، يكافحها بشتى الطرق المتاحة ، بما فيها ا ستخدام المبيدات ، ومع هذا يحدث الضرر ، ويزداد استهلاك المبيدات ، وهى معادلة صعبة لا يمكن التكهن بما سيكون عليه الوضع فى المستقبل . ويعطى جدول (١ ــ ١) صورة واضحة عن الفقد فى المحاصيل الزراعية والخضروات نتيجة للإصابة بالحشرات منذ ما يقرب من ١٥ عاماً مضت فى أمريكا الجنوبية ، وأوروبا ، وأفريقيا ، ودول المحيط .

ويجب أن يكون معلوماً أن الفقد فى الإنتاج الزراعى لن يوقف نهائيًا ، ولكن يمكن تقليل حدوثه ما أمكن . وليست المبيدات هى السبيل الوحيد لذلك ، ولكنها أحد العوامل ، بالإضافة إلى انتخاب الأصناف المقاومة ، والزراعة فى الميعاد الملائم ، وإجراء العمليات الزراعية المناسبة . ومع ذلك .. يظل تأثير الظروف الجوية غير العادية فى إحداث الإصابات الوبائية من الآفات خارج نطاق تحكم

جدول (١ - ١) : الفقد فى الإنتاج الزراعى نتيجة للإصابة بالحشرات .

المحصـــول	الإنتاج الفعلى (١٠٠٠ طن)	الفقد المحسوب (١٠٠٠ طن)	النسبة المئوية
القطن	٥٫٠٩٣	١٫٠٩٨	١٧٫٧٪
الأرز	١٦٩٫٩٩٣	١٠٧٫٣٢٤	٣٨٫٧
القمح ــ الشعير ــ الشوفان	٢٠١٫٢٠١	١١٫٢١٣	٥٫٦
الذرة الرفيعة	٣٩٫٨٠٩	٦٫٦٤٣	١٤٫٣
الذرة البلدية	٨٧٫٤٦١	٢٠٫١٣٥	١٨٫٦
الخضروات	١٨٢٫٠٥٩	٢٠٫٨٦٥	١٠٫٢
البطاطس ــ البطاطا	١٦٤٫١٠٢	١٤٫٨٢٥	٨٫٣
بنجر السكر	١٠٨٫٥٥٤	٩٫٧٣٥	٨٫٣
قصب السكر	٤٥٦٫١١٢	١٩٩٫٣٣٠	٣٠٫٤
الدخان	٢٫٩٣٣	٤٤٣	١٣٫١
المواد الزيتية	٤٢٫٤٧٩	٩٫٣٤٥	١٦٫١
	١٫٤٥٩٫٧٦٦	٤٠٠٫٩٥٦	٢٢٫٢٪

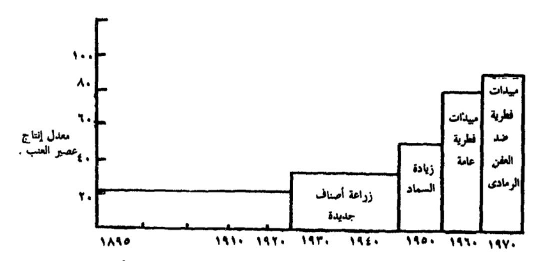
الإنسان . وما حدث فى اليابان من نقص إنتاجية الأرز فى الخمسينيات تم تداركه بدرجة كبيرة ، وظل معدله ثابتاً حتى الآن نتيجة لاستخدام المبيدات الحشرية ، والفطرية ، والحشائش شكل (١ ــ ٣) .

ولتأكيد دور المبيدات فى زيادة الإنتاج الزراعى ، بالمقارنة بالوسائل الأخرى ، نشير إلى ما حدث فى ألمانيا الغربية منذ عام ١٨٩٥ حتى الآن ، كما فى شكل (١ ــ ٤) .

ولا يقتصر تأثير المبيدات على زيادة الإنتاج ، ولكن يمتد إلى تحسين نوعية وصفات المواد المعاملة ، مثل التفاح فى ألمانيا الغربية خلال ١٩٦٧ ــ ١٩٧٥ .. ويتضح ذلك فى جدول (١ ــ ٢)



شكل (١ - ٣) : الفقد فى إنتاج الأرز نتيجة للإصابة بالحشرات والأمراض والحشائش .



شكل (١ - ٤) : العلاقة بين إنتاج العنب وإستخدام المبيدات الفطرية بالمقارنة مع الأسمدة .

جدول (١ - ٢) : علاقة مكافحة الآفات مع صفات التفاح فى ألمانيا الغربية .

	الصنف الأول		الصنف الثانى	
	المحصول	التسويق ٪	المحصول	التسويق ٪
مكافحة الآفات بالمبيدات	١٦٢	٨٥	٢٥٦	٨٠
بدون مكافحة	٩٥	٣٥	١٦٧	٢٥

يلاحظ أنه بدون المبيدات الفطرية نقص الإنتاج بحوالى ٤٠٪ ، ومعدل التسويق بمقدار ٣٥٪ .

ثالثاً : تطور تكنولوجيا استخدام المبيدات

١ ـــ تطور اكتشاف المبيدات

من المعروف أن تطور الكيميائيات الخاصة بوقاية النبات ترتبط ارتباطاً وثيقاً بالصناعات الكيميائية بوجه عام ، ولكنها تختلف عن غيرها من أوجه التكنولوجيا فى الجامعات ومعاهد البحث العلمى . فالهدف فى الشركات الصناعية ليس تنمية المعلومات العلمية كما فى الجامعات ، وإنما إيجاد السبل لزيادة المكاسب والأرباح ، ومن ثم ليس من الضرورى أن تكتشف أو تنتج مبيدات جديدة ، ولكنها تفعل ذلك الآن بعد أن ثبت لها أن هذا هو أضمن السبل لتنمية رأس المال . وتستمر فى هذا المنهاج ، طالما كانت النتائج إيجابية . ويحقق الاستثمار عائدًا مقبولاً كما فى صناعات البلاستيك ، ومواد الصيدلانيات ، والألياف الصناعية وغيرها ..

ويمكن القول إن صناعة مبيدات الآفات ـــ وهى كيميائيات على درجه عالية من التخصص والنقاوة بدأت منذ الحرب العالمية الثانية ، وقبل ذلك كان الزراع يعتمدون على الكيميائيات غير العضوية مثل : مركبات الكبريت ، وزرنيخات الرصاص ، وبعض المواد العضوية الطبيعية ، مثل : النيكوتين ، والبيرثرم ، ثم حدثت طفرة كبيرة فى النصف الأخير من القرن التاسع عشر فى مجال علوم الكيمياء العضوية ، ابتداء بالأصباغ ، ثم مواد الصيدلانيات . ولقد بدأ التفكير فى إمكانية استخدام الكيميائيات العضوية فى مكافحة الآفات وحماية النباتات قبل اندلاع الحرب العالمية الثانية . وفى ذلك الوقت لم يكن الزارع مستعدًا لتحمل نفقات كبيرة لاستخدام هذه المواد ، مما جعل الاستمرار فى الكشف عن هذه المواد نوعاً من الاستثمار غير المضمون النتائج . وتغيرت الصورة بعد الحرب العالمية الثانية تمامًا بعد أن ارتفعت أسعار المواد الغذائية بدرجة كبيرة ، وارتفع مستوى المعيشة بسرعة مذهلة فى الدول النامية ، وأصبحت الزراعة تدر عائدًا مجزياً للزراع .

وباكتشاف الـ د.د.ت فى سويسرا ، والمبيدات الحشرية والفوسفورية فى ألمانيا ، ومبيدات الحشائش من مجموعة الفينوكسى أسيتيك أسيد فى المملكة المتحدة اقتنع المزارعون بأهمية وضرورة استخدام هذه المواد فى مكافحة الآفات . وثبتت إمكانية تقليل تكاليف استخدامها بدرجة كبيرة . ولقد شجع ذلك العديد من الشركات العالمية الكبيرة على استثمار أموالها فى صناعة المبيدات ، وزاد بذلك معدل إنتاج المبيدات كما يتضح فى جدول (١ ـــ ٣) .

وهذه الزيادة المضطردة فى إنتاج المبيدات ، والتى تضاعفت فى الوقت الحالى عدة مرات ، كما هو مدون فى الجدول السابق ، جاءت نتيجة تطور الصناعات البتروكيميائية بعد الحرب ، حيث دخل أصحاب هذه المصانع مجال إنتاج وتصنيع المبيدات وغيرها من الكيميائيات التى تستخدم فى مكافحة الآفات جدول (١ – ٤) . وبعد الحرب حددت صناعة المبيدات فلسفة خاصة بتطويرها ونجاحها فيما يلى « المركب المناسب فى المكان المناسب فى الوقت المناسب ، وبالثمن المناسب » ولقد أخذت فى الاعتبار لتحقيق ذلك النواحى التكنولوجية ، والاقتصادية ، والاجتماعية المناسبة .

جدول (١ - ٣) : التطور الكمى لصناعة المبيدات فى الفترة من ١٩٤٥ وحتى ١٩٧٥ .

	تطور صناعة المبيدات (الكمية بالألف طن)				
	١٩٤٥	١٩٥٥	١٩٦٥	١٩٧٠	١٩٧٥
كمية المبيدات	١٠٠	٤٠٠	١٠٠٠	١٥٠٠	١٨٠٠

جدول (١ - ٤) : التطور التاريخى لاستعمال المبيدات فى مكافحة الآفات .

السنة*	المركب الكيميائى ومكان ظهوره	السنة	المركب الكيميائى ومكان ظهوره
٩٠٠	الزرنيخيت فى الصين	١٩٢٥	مركبات الداينيترو
١٦٩٠	الدخان فى أوروبا	١٩٣٢	الثيوسيانات
١٧٨٧	الصابون فى أوروبا	١٩٣٩	اكتشاف خواص ال د.د.ت بواسطة موللر
١٨٠٠	البيرثرينات فى القوقاز	١٩٤١	تخليق الـ ٢:٤ ـــ د فى أمريكا
١٨٤٥	المركبات الفسفورية غير العضوية فى ألمانيا	١٩٤١	الـ BHC فى فرنسا
١٨٤٨	مسحوق جذور الديرس فى الهمالايا	١٩٤٢	الـ BHC فى المملكة المتحدة
١٨٥٤	ثانى كبريتور الكربون كمادة مدخنة فى فرنسا	١٩٤٤	الباراثيون فى المانيا بواسطة شرادار .
١٨٦٧	أخضر باريس فى أمريكا	١٩٤٠ ـ ١٩٥٠	الألدرين ـــ الديلدرين ـــ الاندرين فى أمريكا
١٨٦٨	المشتقات البترولية فى امريكا	١٩٤٥	الكلوردين فى ألمانيا وأمريكا
١٨٧٤	تخليق الـ د.د.ت بواسطة زيدلر	١٩٤٧	تطور الكاربامات فى سويسرا
١٨٧٧	غاز حامض الأيدروسيانيك كمدخن	١٩٥٠	الـ EPN (ديبونت أمريكا)
١٨٨٠	مستحضر الجير والكبريت فى أمريكا	١٩٥٢	الملاثيون
١٨٨٣	مزيج بوردو فى فرنسا	١٩٥٣	الدرين ـــ ديلدرين (شل)
١٨٨٦	المواد الراتنجية لمكافحة القشريات	١٩٥٨	السيفين (أمريكا)
١٨٩٢	زرنيخات الرصاص فى أمريكا	١٩٦٢	ظهور كتاب الربيع الصامت لراشيل كارسون
١٩١٨	الكلوروبكرين فى فرنسا	١٩٦٧	ظهور أول مادة هرمونية فى أمريكا
١٩٣٢	بروميد الميثايل فى فرنسا	٧٥ ـــ ١٩٨٠	البيرثرينات المخلقة

كما هو ثابت من البيانات الموجودة فى هذا الجدول . وكما يشير التسلسل التاريخى فى مجال مكافحة الآفات يتضح أن استخدام المبيدات الكيميائية بدأ بالولايات المتحدة الأمريكية عام ١٩٦٧ حينما استخدم مركب أخضر باريس الزرنيخى لمكافحة خنفساء الكلورادو ، ثم استخدم هذا المبيد مخلوطاً مع الكيروسين لمكافحة العديد من الآفات الحشرية . كما استعمل مخلوط بوردو (مركب نحاسى) فى عام ١٨٨٢ كمبيد فطرى . وقد أتاح هذا الاكتشاف الفرصة لظهور العديد من المبيدات الحشرية التى تحتوى على عنصر الكلور . كما ظهرت المبيدات الحشرية ذات الأصل النباتى . وأدت هذه الاكتشافات السريعة والمتلاحقة إلى فتح المجال لاستخدام الكيميائيات ضد الآفات الضارة على نطاق واسع . كما أن إدخال نطاق التطبيق بالطائرات عام ١٩٢٠ قد ساعد كثيراً على التوسع الهائل فى استخدام المبيدات الكيميائية فى المساحات الشاسعة المزروعة ، حيث أمكن تغطيتها بكفاءة ، وخلال زمن قياسى ، بالمقارنة بالوسائل الأرضية .

مع ظهور المبيدات العضوية المصنعة ، مثل الـ د.د.ت بعد الحرب العالمية الثانية ، زادت الفرصة نحو المزيد من التوسع وتكثيف استخدام طرق المكافحة الكيميائية التى انتشرت بعد ذلك على نطاق تجارى مذهل . وبدأت مرحلة انتشار مصانع المبيدات وآلات التطبيق ، وأصبحت هناك قناعة كاملة عن إمكانية وضرورة استخدام هذه المواد فى المزارع ، والمنازل ، والحدائق ، والأسواق . ومع النجاح الأولى الهائل فى تحقيق مكافحة ناجحة ورخص التكاليف أصبحت المبيدات العضوية المخلقة تمثل الوسيلة الرئيسية فى مكافحة الآفات الزراعية . ولعل ظهور المبيدات الكيميائية كوسيلة ناجحة وفعالة فى مجال المكافحة الزراعية أدى إلى انتشارها لمجابهة آفات المصانع والحشرات المنزلية .

ولا يمكن إغفال الدور الهائل الذى أحدثته المبيدات العضوية المصنعة فى الثورة الزراعية الخضراء التى عمت أجزاء كثيرة من العالم ، حيث ساعدت فى القضاء على كثير من الآفات الزراعية ، مما أدى إلى ظهور أصناف جديدة من المحاصيل ذات الإنتاجية العالية (مثل القمح ، والأرز ، والذرة) وغيرها من المحاصيل الغذائية . كما لعبت المبيدات الكيميائية دوراً كبيراً فى القضاء على الحشرات الناقلة لمسببات بعض أمراض الإنسان والحيوان . وهنا نجدر الإشارة إلى دور مبيد الـ د.د.ت فى القضاء على البعوض الناقل لطفيل الملاريا .

٢ ــ زيادة الاعتماد على المبيدات الكيميائية Increased Reliance on Pesticides

أظهرت المبيدات الكيميائية ــ وبشكل خاص المركبات العضوية المصنعة ــ كثيراً من المزايا التى لا يمكن إغفالها ، حيث أنقذت حياة الإنسان ، وقللت معاناته فى مجابهة الأمراض ، وزادت من دخله الاقتصادى . وأدى هذا النجاح إلى زيادة الاعتماد على المبيدات الكيميائية كوسيلة حاسمة فى مكافحة الآفات الضارة . وقد انتشر استخدام هذه الكيميائيات فى شتى أنحاء العالم ، حيث بلغت كمية المستهلك منها فى الولايات المتحدة الأمريكية حوالى ٣٠ إلى ٥٠٪ من مجموع الاستهلاك العالمى . كما

ارتفع إنتاج الولايات المتحدة الأمريكية من المبيدات من حوالى نصف مليون رطل عام ١٩٥٠ إلى حوالى ١٤٠٠ مليون رطل عام ١٩٧٧ . وقد حدثت هذه الزيادة الهائلة فى الإنتاج نتيجة لاستخدام مبيدات الحشائش التى حلت محل الأيدى العاملة والطرق الميكانيكية الأخرى فى هذا المجال ، خاصة تلك التى تنتشر فى حقول المحاصيل الزراعية والغابات ، وعلى جانب الطرق والجسور والسكك الحديدية .

وتستهلك مكافحة الآفات فى الزراعة حوالى ٦٥٪ من كمية المبيدات العضوية المصنعة والمستخدمة فى جميع المجالات .

وعند دراسة تطور السوق العالمى لصناعة وتسويق المبيدات أظهرت تقارير المنظمات العالمية أن معدل المبيعات من هذه المواد قد بلغ حوالى ٧ بليون دولار عام ١٩٧٣ ، ثم ارتفعت إلى ١١ بليون دولار عام ١٩٧٩ .. توزيعها جغرافيًا كالآتى :

٣٥٪ أوروبا	٦ ٪ أفريقيا
٢١٪ أمريكا الشمالية	٢١٪ آسيا
١٥٪ أمريكا الجنوبية	٢ ٪ أستراليا

وعند دراسة توزيع المبيعات على المحاصيل المختلفة يلاحظ أن ربع المبيعات تتجه نحو محصول القطن والذرة معاً على النحو التالى :

١٣٪ الذرة	٩ ٪ فول الصويا
١١٪ القطن	٦ ٪ الخضروات
١١٪ الحبوب	٤ ٪ الفواكه
١٠٪ الأرز	٣٦٪ الباقى

كما أن توزيع هذه المبيدات وفقاً لنوعية الآفات التى تستخدم فى مكافحتها على النحو التالى :

٤٣٪ مبيدات الحشائش .
٣٥٪ مبيدات حشرية .
١٩٪ مبيدات فطرية .
٣٪ ناقلات للأمراض ومبيدات لها علاقة بالصحة وآفات المنازل

ويختلف توزيع مجاميع المبيدات الكيميائية المختلفة من منطقة جغرافية لأخرى ، حيث يلاحظ أن حصة مبيدات الحشائش تتراوح ما بين ٦٥٪ فى أمريكا الشمالية إلى ١٦٪ فى أفريقيا . وتتضح كفاءة النمو فى مناطق ما وراء البحار إلى قدرتها على استخدام منتجات حماية المحصول ، وكذا على قدرتها فى تحسين موقفها الغذائى ، بالمقارنة بالدول المتقدمة جدول (١ — ٥) .

جدول (١ - ٥) : توزيع مجاميع المبيدات الكيماوية المستهلكة جغرافيا .

المنطقــة	النسبة المئوية لمجاميع المبيدات المستخدمة فى المكافحة		
	مبيدات الحشائش	المبيدات الحشرية	المبيدات الفطرية
أوروبا الغربية	٤٧	٢١	٢٧
الولايات المتحدة وكندا	٦٥	٢٨	٦
أفريقيا	١٦	٦٠	١٧

رابعاً : خطورة الاستثمار فى صناعة المبيدات

١ ـــ خطورة الاستثمار

والآن نحاول إلقاء الضوء على خطورة الاستثمار فى مجال المبيدات ، فمن المؤكد أن الحصول على مركب جديد يستخدم فى وقاية النباتات يستلزم وقتاً طويلاً ، وتكاليفاً باهظة تبدأ باكتشاف بعض الخواص الإبادية لعنصر معين . وقد يحدث ذلك بالصدفة البحتة ، تليها دراسة عن جميع المركبات التى تحتوى على هذا العنصر حتى يمكن تحديد أنسبها وأكثرها فعالية ضد الآفة ، وأسهلها تحضيراً وتطويراً من الناحية التجارية ، وبعد ذلك يختبر هذا المركب على مدى واسع من المحاصيل المزروعة فى الأجواء المختلفة والبيئات المتباينة ، بالإضافة إلى الدراسات المتعلقة بالسمية والسلوك فى البيئة والمخلفات والآثار الجانبية الضارة . والخطوة التالية تتمثل فى إنشاء مصنع صغير لإنتاج كميات صغيرة فى البداية يتم تطويره وزيادة طاقته عاماً بعد آخر ، تبعاً لنجاح المركب فى الأسواق المختلفة .

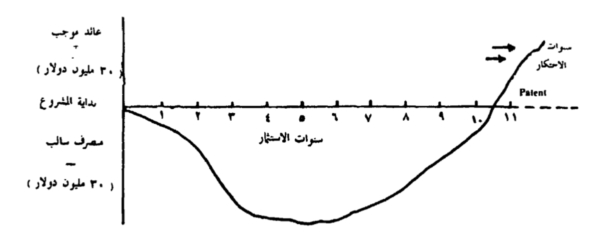
ويستغرق إنتاج المركب منذ تخليقه على النطاق المعملى حتى تصنيعه وتسويقه تجاريًا فترة تتراوح من ١٠ ـــ ١٥ عاماً بتكلفة إجمالية حوالى ٣٠ مليون دولار . ومن الأمور العسيرة فى هذا الاستثمار أن الشركة المنتجة للمركب تلهث وراءه منذ مرحلة التسويق التجارى حتى تعوض ما أنفقته ، وتحقق ربحاً مجزياً . وبكل أسف لا تكون أمام الشركة لتحقيق ذلك إلا فترة قصيرة تتراوح من ٥ ـــ ٧ سنوات ، وهى فترة الاحتكار Patent Period ، بعدها يمكن لأى شركة صغيرة أو معمل أن تقوم بتجهيز المركب نفسه ، وتصنيعه وطرحه فى الأسواق بأسعار منخفضة للغاية ، بالمقارنة بأسعار الشركة الأصلية . وقد يحدث ماليس فى الحسبان بمجرد طرح المركب فى الأسواق ، مما يؤدى إلى إيقاف إنتاجه وعدم استخدامه ، كأن يثبت الباحثون والزراع فشل المركب فى مكافحة الآفة محل الاعتبار ، أو ظهور سلالات مقاومة لفعل المركب فى زمن وجيز وبعد مرات قليلة من استخدامه ، أو تثبت الدراسات الخاصة بالسمية قدرة المركب على إحداث أضرار جسمية وخلوية فى الإنسان أو

الحيوان ، كالسرطان ، أو التشوهات فى العمود الفقرى ، أو الطفرات ، أو تثبت الدراسات مدى الضرر الشديد الذى يحدثه المركب فى البيئة النباتية والتربة والهواء بما يضر بصحة الإنسان ، أو قد تبقى كميات كبيرة من مخلفات المبيد فى المواد الغذائية التى عوملت به مباشرة ، أو تلوث بطريقة غير مباشرة ، ولا يمكن إزالتها أو التخلص منها ، مما يؤدى إلى الأمر بإيقاف استخدام المبيد وما يستتبع ذلك من خسارة فادحة للشركة المنتجة . وهذا فيه الرد الكافى على الذين يتساءلون : « لماذا لا تنتج المبيدات محليًا فى مصر والبلاد النامية الأخرى ؟ » . وهنا يمكن القول إن هذه الدول غنية بالكفاءات العلمية والتطبيقية الكفيلة بنجاح أى مركب جديد ، وبها من المعامل ما يمكنها من تخليق العديد من المركبات الجديدة ، ولكن لخطورة هذا النوع من الاستثمار نجد العديد من مصانع تجهيز المبيدات فى هذه الدول ، ولكن لا توجد مصانع لتصنيع المواد الخام من البداية حتى التسويق التجارى .

ومن الإنصاف القول إنه فى بداية ازدهار صناعة المبيدات خلال أعوام ١٩٤٠ ــ ١٩٦٠ لم يكن الاستثمار فى هذا المجال محفوفاً بالمخاطر بنفس الدرجة الموجود عليها الآن ، فلم تكن تحتاج لوقت طويل فى مرحلة التخليق المعملى حتى التسويق التجارى ، لأن الهدف فى ذلك الوقت كان القضاء على الآفة ، بصرف النظر عن أية اعتبارات أخرى ، فاستخدمت المواد غير العضوية الشديدة ، السمية ، مثل : مركبات الزرنيخ ، والرصاص وغيرها ، وكذلك المواد العضوية الكلورينية التى أوقف استخدامها فى الوقت الحالى بعدما ثبت ضررها الشديد بصحة الإنسان والبيئة التى يعيش فيها ، كما لم تكن هناك قواعد أو قيود منظمة لإستخدام المبيدات فى ذلك الوقت ، خاصة ما يتعلق بالسمية المزمنة على المدى الطويل ، وتلك الخاصة بسلوك المخلفات .

٢ ــ فرص وتكلفة الحصول على مركب جديد

والآن تضاءلت فرص الحصول على مركب جديد بالرغم من التقدم الهائل فى مجالات الكيمياء العضوية التخليقية وغيرها من العلوم المختلفة ، واعتمادها على النماذج الدقيقة ، بدلاً من الصدف العشوائية . ووصلت نسبة أو احتمال الحصول على مركب جديد فى مجال مكافحة الآفات إلى ١:٣٦٠٠٠٠ مركب حسب تقديرات عام ١٩٦٩ . أما الآن ، فقد زادت هذه النسبة إلى ١:٥٠٠٠٠٠ مركب . ومعنى ذلك أنه من بين نصف مليون مركب جديد ينزل إلى الأسواق مركب واحد فقط ، وهذا يلقى مسئولية كبيرة على القائمين بالتطبيق الحقلى لهذه المركبات ، فيجب أن تستخدم المبيدات بأسلوب علمى مدروس حتى نحافظ عليها لأطول مدة ممكنة فعالة ضد الآفات المستهدفة . وعلى خسب تقديرات ١٩٦٩ كان المبيد الواحد يتكلف حوالى ٥٫٦٤٠٫٠٠٠ دولار (خمسة ملايين ونصف دولار تقريباً) . أما الآن ، فقد قفز هذا الرقم إلى أكثر من ثلاثين مليوناً من الدولارات على أقل تقدير . ويوضح شكل (١ ــ ٥) مدى خطورة الاستثمار فى مجال المبيدات .



شكل (١ – ٥) : مدى خطورة الاستثمار فى مجال المبيدات الكيميائية .

والجدول التالى (١ ـــ ٦) يوضح مدى التكلفة الباهظة لأى مبيد جديد ومراحل واحتمالات الحصول عليه طبقاً لتقديرات عام ١٩٦٩ .

ومما يزيد الأمر تعقيداً هو ضرورة إجراء اختبارات توكسيكولوجية وبيئية على المركب قبل السماح باستخدامه على نطاق تجارى . وهذه الاختبارات تستغرق وقتاً طويلاً (عدة سنوات) وتتطلب تكاليف باهظة تصل لحوالى ٥ مليون دولار فى الوقت الحالى . وهذه يجب أن تسترجع من مبيعات المركب فى المستقبل فى حالة نجاحه . وهذه التكاليف لا تزيد ولا تنقص من حجم تسويق المركب ، فجميع المركبات سواء فى هذا الخصوص . وتستمر الشركات فى هذا النوع من الاستثمار الخطر ، طالما كان الأمل موجوداً فى الحصول على مركب ناجح يغطى مصاريف المركبات الأخرى غير المناسبة للاستخدام فى مجال مكافحة الآفات . وتوجه الجهود الكبيرة نحو المحاصيل ذات الأهمية الاقتصادية الكبيرة ، مثل القطن ، حيث هناك متسع لاستخدام أكثر من مركب من خلال برنامج مكافحة مدروس . وأكبر مثال على ذلك .. ما يحدث الآن فى مصر من رش القطن بمركبات مختلفة تتبع مجموعة البيرثرينات المصنعة وغيرها من المركبات الفوسفورية والكاربامات ، ونفس الشىء يحدث مع الآفات ذات الأهمية الكبيرة ، حيث توجه جهود أكبر لمكافحتها .

واضح أن الشركة المستثمرة لا تحقق أى عائد موجب (+) إلا بعد عشر سنوات . ويستمر ذلك لفترة تتوقف على القوانين المنظمة لهذا النوع من الصناعات فى الدولة المنتجة للمبيد . وفى العديد من الحالات لا يستمر المركب حتى هذه المرحلة ، فقد يفشل ويوقف إنتاجه بعد فترة قصيرة جدًا كما سبق القول .

جدول (١ – ٦) : مدى تكلفة مبيد جديد ومراحل وإحتمالات الحصول عليه .

مراحل الحصول على المركب	متوسط تكلفة المركب الواحد «دولار أمريكى»	فرصة الانتقال للمرحلة التالية	النسبة المتجمعة	التكاليف الكلية «دولار أمريكى»
التخليق والاختبارات الأولية	٤٠٠	١:١٠٠	١:١٠٠	٤٠ر٠٠٠
اختبارات السمية	١٠٠ر٠٠٠	١:١٠	١:١٠٠٠	١ر٠٠٠ر٠٠٠
التقييم الحقلى	٤٠٠ر٠٠٠	١:٤	١:٤٠٠٠	١ر٦٠٠ر٠٠٠
تطوير المركب	٢٠٠ر٠٠٠	١:٢	١:٨٠٠٠	٤٠٠ر٠٠٠
زيادة التطوير وإقامة المصنع الصغير	٢٠٠ر٠٠٠	١:١,٥	١:١٢ر٠٠٠	٣٠٠ر٠٠٠
جدوى التسويق	٢٠٠ر٠٠٠	١:١ر٥	١:١٨٠٠٠	٣٠٠ر٠٠٠
مرحلة الإتجار	١٠٠٠ر٠٠٠	١:٢	١:٣٦٠٠٠	٢ر٠٠٠ر٠٠٠
	٢ر١٠٠ر٤٠٠			٥ر٦٤٠ر٠٠٠*
مبيعات أكثر من ٥ مليون دولار		١:١٠	١:٣٦٠ر٠٠٠*	

* زادت هذه الأرقام كثيراً فى الوقت الحالى .

وفيما يلي جدول (١ ــ ٧) مثال لضخامة تكاليف الدراسات التوكسيكولوجية والبيئية لمركب واحد على حسب أسعار سنة ١٩٧٩ فى اليابان .

جدول (١ – ٧) : تكاليف الدراسات التوكسيكولوجية والبيئية لمركب واحد .

الاختبار	الوقت	التكلفة بالدولار
اختبار السمية الحادة عن طريق الفم	٤ أسابيع	٢٠٠٠
اختبار إحداث الطفرات (البكتريا)	٣ أسابيع	١٠٠٠
السمية على الأحياء المائية	أسبوعان	١٥٠٠
السمية الحادة على الجلد والاستنشاق	٤ أسابيع	٥٠٠٠
التهيج على العين والجلد	٤ أسابيع	٢٠٠٠
حساسية الجلد	٧ أسابيع	٣٠٠٠
السمية تحت حادة (٣ أشهر)	٦ أشهر	٦٠٠٠٠
التأثير السمى العصبى المتأخر الحاد ، وتحت الحاد	٩ أشهر	٢٠٠٠٠
السمية على الطيور	٤ أسابيع	٥٠٠٠
التقدير الأولى للمخلفات	٦ أشهر	١٥٠٠٠
السمية المزمنة (الأورام) فى الفئران	٣٠ شهراً	٣٠٠٠٠٠
إحداث الأورام فى الفئران البيضاء	٣ شهراً	٢٠٠٠٠٠
السمية المزمنة على الكلاب	٣٠ شهراً	١٥٠٠٠٠
التأثير على التناسل لثلاثة أجيال متتالية	٢٦ شهراً	١٠٠٠٠٠
الدراسات الخاصة بالتشوهات الخلقية فى الأرانب	٥ أشهر	١٠٠٠٠
الدراسات الخاصة بالسلوك فى البيئات المختلفة	١٢ شهراً	١٠٠٠٠٠
دراسات التمثيل والانهيار	٢٤ شهراً	٢٠٠٠٠٠
تقدير المخلفات	١٨ شهراً	٢٠٠٠٠٠
جملة تكاليف اختبار المركب الواحد		١٣٧٤٥٠٠

ولقد قفز هذا الرقم إلى أكثر من أربعة ملايين دولار للمركب الواحد . ومما يقلل من فرص نزول مركبات جديدة فى الأسواق تزايد المتطلبات الدولية المسئولة عن التصريح بتسجيل المركب فى مجال مكافحة الآفات ، خاصة فيما يتعلق بالسمية ، والمخلفات ، والسلوك فى البيئة ، وتزداد القيود والشروط عاماً بعد عام ، كما يتضح فى جدول (١ – ٨) .

جدول (١ - ٨) : متطلبات المنظمات الدولية المسئولة عن التصريح بتسجيل المبيدات .

الدراسات المطلوبة	١٩٥٠	١٩٦٠	١٩٧٠
دراسات السمية	السمية الحادة تغذية الفئران ٣٠ ـ ٩٠ يوماً	السمية الحادة ٩٠ يوماً تغذية الفئران ٩٠ يوماً تغذية الكلاب سنتان تغذية فئران سنة واحدة تغذية كلاب	السمية الحادة ٩٠ يوماً تغذية فئران ٩٠ يوماً تغذية الكلاب سنتان تغذية فئران سنتان تغذية كلاب التناسل فى الفئران لثلاثة أجيال التشوهات فى القوارض-السمية على السمك السمية على القشريات-السمية على الطيور .
دراسات التمثيل	غير مطلوب	الفئران	الفئران - الكلاب - النباتات
دراسات المخلفات	جزء واحد فى المليون فى المواد الغذائية	١, جزء فى المليون فى المواد الغذائية ١, جزء فى المليون فى اللحم ـ ١, جزء فى المليون فى اللبن	ـ ٠,٠١ جزء فى المليون فى المواد الغذائية واللحم ٠٠٥, جزء فى المليون فى اللبن
الدراسات البيئية	غير مطلوبة	غير مطلوبة	الثبات فى البيئة ـ التحرك من بيئة لأخرى التجمع فى البيئة ـ التأثيرات الكلية على الأنواع والكائنات غير المستهدفة

والآن أضيفت للمتطلبات والقيود الموضحة عام ١٩٧٠ قيود أشد منها هى ضرورة إجراء العديد من الاختبارات بطرق وأساليب علمية متفق عليها تشمل العديد من التأثيرات الجانبية للمركب فى النظام البيئى الشامل من نبات وحيوان وتربة وماء وهواء ، علاوة على السمية للإنسان بجميع صورها : الحادة ، وتحت الحادة ، والمزمنة ، والتشوهات ، وإحداث الطفرات ، والسرطانات

وغيرها من الدراسات على المدى القصير والطويل ، بما يعطى صوره كاملة عن سلوك المركب فى البيئة ، وعن السبل الكفيلة بتقليل الآثار الضارة ، وكيفية تخليص البيئة من مخلفاته . ونتيجة لهذه القيود والمتطلبات نجد االمنظمات العالمية المسئولة عن هذه الموضوعات توقف استخدام بعض المركبات التى استعملت لسنوات عديدة بنجاح فى مجال مكافحة الآفات بعد ما أثبتت الدراسات حديثاً خطورتها على صحة الإنسانَ وبيئته ، كما هو الحال فى المركبات غير العضوية المحتوية على الرصاص والقصدير ، وكذلك المبيدات العضوية الكلورينية ، كالد د.د. ت ، واللندين ، والأندرين ، وبعض المبيدات الفوسفورية ، مثل : الجاليكرون ، والفوسفيل .. وغيرها من المبيدات والعقاقير الكيميائية .

وخلاصة القول إن المبيدات الموجودة حالياً فى الأسواق يجب أن تستخدم بطريقة وأسلوب علمى سليم لارتفاع تكلفة إنتاجها وفائدتها العظيمة فى مجال مكافحة الآفات ، وتحقيق الأمن الغذائى لبنى الإنسان ، علاوة على أن فرصة الحصول على مركبات جديدة تتضاءل لحد خطير كما اتضح من المناقشة السابقة ــ لذلك يجب أن نختار المبيد المناسب ليستعمل ضد الآفة المتخصص لمكافحتها فى التوقيت المناسب وبالطريقة المثلى ، ولا يجب أن يكون سوء التطبيق عاملاً خطيراً يؤدى إلى اختفاء العديد من المبيدات تحت زعم عدم فعاليتها . وهذه من أكثر المشاكل فى البلاد النامية . ويجب أن يكون معلوماً أن العالم برغم القيود والتحذيرات وخطورة المبيدات تتزايد احتياجاته منها عاماً بعد آخر حتى يوجد البديل ..

كما يتضح فى جدول (١ ــ ٩) .

جدول (١ - ٩) : تزايد الاحتياجات العالمية من المبيدات .

أنواع المبيدات	الاحتياجات بالمليون دولار أمريكى ١٩٧٥	١٩٨٠	١٩٨٥	١٩٩٠
مبيدات حشائش	٢٣٠٠	٣٤٥٠	٥١٤٠	٧٧٠٠
مبيدات فطرية	١٠٣٥	١٣٤٥	١٦٠٠	١٨٨٠
مبيدات حشرية	١٩١٠	٢٣٩٠	٣٠٧٠	٣٧٠٠
الاحتياجات الكلية	٥٢٤٥	٧١٨٥	٩٨١٠	١٣٢٨٠ دولار أمريكى

.. وأكثر مبيدات الحشائش احتياجاً هى مجموعة الترايزين ، وفى المبيدات الفطرية مركبات الداى ثيوكاربامات ، وفى المبيدات الحشرية المجموعة الفسفورية العضوية .

خامسا : الاعتبارات الواجب مراعاتها لاتخاذ قرار استخدام المبيدات فى مكافحة الآفات

فى الوقت الراهن زاد الاعتقاد ، بل الإيمان ، بضرورة استخدام المبيدات الكيميائية لزيادة إنتاج الغذاء ، وحماية صحة الإنسان والحيوان ، والحفاظ على الغابات ، وتحسين ظروف الحياة بشكل عام . وللحقيقة .. فإن المبيدات لها جوانبها الإيجابية التى تحقق الأهداف السابقة كلها أو بعضاً منها .. ومع ذلك .. تحدث هذه الكيميائيات بعض الآثار الجانبية غير المرغوبة ، مثل : التأثير الضار على البيئة وصحة الإنسان والحيوان ، بالإضافة إلى التأثيرات التى تظهر على المدى الطويل ، والتى قد يصعب حلها .

ومن المعروف أن المبيدات المستخدمة عبارة عن مواد كيميائية سامة . ورغم تباين سمية المركبات ، إلا أنه لا يوجد مبيد كيميائى واحد يمكن اعتباره غير ضار . ومن الصعوبة إيجاد توازن بين المنافع Benefits ، والمخاطر Risks من جانب آخر ، فلكل من هذه الجوانب اعتباراتها ؛ ولذا يصعب اتخاذ القرار وسط هذه الظروف البالغة التعقيد . ويبقى الحل دائماً فى اتخاذ القرار الحاسم المدروس مع محاولة تحقيق التوازن بين المنافع والمخاطر ..

وفيما يلى أهم الاعتبارات المحددة لاتخاذ القرار

١ – الاعتبارات الاقتصادية Economic Considerations

يدعم أهمية وضرورة استخدام المبيدات فى مكافحة الآفات ارتفاع نوعية وكمية الغذاء الناتج من المحاصيل المختلفة بعد استخدام هذه الكيميائيات ، حيث لوحظ تضاعف إنتاج البطاطس بعد التوسع فى استخدام المبيدات ، ولو أن استنباط الأصناف الجديدة يلعب دوراً فى هذه الزيادة ، إلا أن الفضل الأكبر نسب إلى مكافحة نطاطات البطاطس ، وخنفساء الكلورادو ، وأمراض البطاطس فى ذلك الوقت . وفى الولايات المتحدة الأمريكية أدت مكافحة دودة جذور الذرة وظهور مبيدات الحشائش الفعالة إلى إحداث ثورة فى إنتاج الذرة كمًّا ونوعاً . كما أدت مكافحة آفات القطن والدخان والموالح والفواكه المتساقطة الأوراق إلى زيادة الإنتاج ، وخفض تكلفة الوحدة الإنتاجية . وعموماً .. فقد أوضحت تقديرات الولايات المتحدة الأمريكية فى مجال الزراعة أن عائد المنصرف بما قيمته دولار واحد — من المبيدات يبلغ حوالى ١ – ١٠ دولار ، ويختلف هذا العائد باختلاف الظروف . وقد أشار Pimentel عام (١٩٧٣) أن كل دولار يصرف فى المبيدات يعطى عائداً يصل إلى حوالى ٣ دولارات ، بينما أوضح Heady عام (١٩٦٨) أن هذا العائد يصل إلى ٤ دولارات مع استخدام نظم الحاسب الآلى .

وقد قامت منظمة الصحة العالمية (WHO) بإجراء بعض الدراسات عن العائد الاقتصادى

بالمبيدات ، وذلك أثناء جهودها لاستئصال الملاريا ؛ ووصلت إلى تحديد عدد الأيام التى يعانى منها البشر من هذا المرض ، وأطلقت عليها أيام المرض ، ثم أدخلتها فى معادلة لحساب أيام العمل خلال برامج استئصال المرض .

وهناك بعض الحقائق التى تقلل من التأثير الاقتصادى الإيجابى ، فقد لوحظ مثلاً ظهور العناكب الحمراء ــ كمشكلة خطيرة ــ عقب استخدام الـ د.د.ت لمكافحة فراشة التفاح . كما أن أمراض الأوراق لم تظهر كمشكلة لمزارعى التفاح إلا بعد استخدام المبيدات الحديثة . وقد ارتفعت نسبة تكلفة المبيدات الكيميائية فى الإنتاج الزراعى فى الولايات المتحدة الأمريكية من ١٪ عام ١٩٥٥ إلى ٦ر٤٪ فى عام ١٩٦٨ .

٢ - الاعتبارات الصحية **Health Considerations**

علاقة المبيدات بصحة الإنسان لها جانبان إحداهما إيجابى ، والآخر سلبى . وتعتبر جميع المبيدات ــ وبدون استثناء ــ مركبات سامة للإنسان والحيوان ، وإن تفاوتت درجات السمية بشكل نسبى . وقد تمت دراسة مستوى سمية هذه الكيميائيات على عدد محدود من حيوانات التجارب . وتبنى معظم التوقعات على التجارب التى تجرى على الفئران وبعض أنواع الحيوانات الأخرى فى المعمل . وتستخدم هذه الدراسات كدليل على مدى خطورة سميتها للإنسان والحيوان . ورغم وجود كثير من أوجه التشابه بين حيوانات التجارب والإنسان ، إلا أنه توجد بعض الاختلافات الهامة بينهما ، خاصة فى عمليات التمثيل . وإذا كانت التأثيرات المباشرة هى الهدف ، فإن الأمر يبدو فى غاية البساطة ، ولكن ليس هذا هو المقصود . وتتناول الطرق الحديثة للاختبارات تعريض الإنسان للكيميائيات الشائعة والحديثة عن طريق الغذاء والهواء المستنشق والماء ، ودراسة تأثير التعرض لهذه الكيميائيات على المدى الطويل . وقد أظهرت الدراسات الحديثة فى هذا المجال التأثير المزمن لمخلفات الزئبق على المستهلك ، وانتقال التأثير إلى أبنائه من بعده ، وكذا ثبت تأثير مركب (DES) Diethylstilbestrol على حدوث سرطان المهبل لإناث الجيل التالى بعد تعريض جيل الآباء لهذا المركب ، وأيضا ظهور بعض تأثيرات التشوه الخلقى لمركب Thalidamide .

ونحن هنا نشير إلى أهمية التحفظ والحذر فى هذه الاختبارات التى تؤثر على حياة الإنسان .

ومازالت الإحصائيات والبيانات المرتبطة بتأثير المبيدات على الصحة العامة غير مخيفة ، بالمقارنة بالتعداد الكلى ، كما أن الأمراض الناشئة عن المبيدات ليست هى المشكلة الرئيسية ، ولكن تكمن الخطورة فى الأمراض التى تصيب العاملين فى مصانع تجهيز مستحضرات المبيدات ، وكذلك القائمين بالتطبيق الميدانى ، والعاملين فى الحقول المعاملة والملوثة . كما قد تقع أهمية المبيدات بالنسبة

للصحة العامة فى حالات الانتحار وحوادث التسمم العرضى ، خاصة بالنسبة للأطفال ، وجميعها حالات أهمال لاتسجل تحت قسم الإضرار بالصحة .

ولعل أكثر الأمور خطورة هى ثبات متبقيات بعض المبيدات فى الأنسجة الدهنية لجسم الإنسان ، مثل : الـ د . د . ت ، والديلدرين ، والهبتاكلور أبيوكسيد ، وإمكانيه إفراز هذه المركبات ونواتج تمثيلها فى لبن الأم بمستوى عال عن الحد الآمن المسموح بتواجده ، وذلك رغم أن مستويات التعرض لهذه المبيدات قد تكون غير ضارة .

وحتى الآن لايوجد وضوح كامل عن مدى تأثير المبيدات المستخدمة فى إحداث السرطان ، أو التشوهات الخلقية عند مستويات التعرض فى الغذاء أو البيئة ، أو مدى تأثيرها غير المرغوب على الحساسية Allergenic . وقد تحدث مثل هذه التأثيرات على نسبة بسيطة من التعداد البشرى ، ومع ذلك فهى تقبل العديد من التفسيرات . فقد أصيب البعض بالربو فى وجود مركب الدايكلورفوس الشديد السمية والتطاير ، كما أصيب البعض الآخر بالصداع نتيجة للتعرض لمبيد الـ د . د . ت . وقد تسبب بعض المبيدات الفطرية والحشائشية مشاكل لجلد الإنسان .

وتظهر الآثار السلبية على صحة الإنسان نتيجة استخدام المبيدات باسلوب غير واع فى الدول النامية ، وعلى الجانب الآخر .. لا يمكن إغفال مدى تأثير اكتشاف المضادات الحيوية على الصحة ، ودور المبيدات الحشائشية (الترای أزين) فى زيادة إنتاج الذرة ، ودور الـ.د.د.ت فى خفض تعداد الحشرات الناقلة لأمراض الإنسان ، حيث أصبحت الملاريا من الأمراض القليلة الانتشار ، كما انعدم وجود مرض الحمى الصفراء فى دول العالم المتقدم . وهناك ملايين البشر فى الدول النامية بقارات آسيا وأفريقيا وأمريكا اللاتينية تتمتع بصحة جيدة ، وتدين بالفضل لمركب الـ د.د.ت . وتستخدم المبيدات على نطاق واسع فى أمريكا الشمالية للقضاء على البعوض ، الأمر الذى أدى إلى انخفاض كبير فى مستوى حدوث المرض داخل المناطق المعاملة . ومن هنا تصعب المفاضلة كميًّا بين المنافع والمخاطر من جراء استخدام المبيدات .

٣ – الاعتبارات الجمالية Aesthetic Considerations

رغم صعوبة اتخاذ قرار استخدام المبيدات لأسباب صحية أو اقتصادية ، فإن المنافع و المخاطر تكون قاصرة إذا كان الغرض المحدد للاستخدام هو الاعتبار الجمالى فقط . فقد يهتم البعض بوجود منطقة حشائش خضراء ، أو منطقة عشبية للجولف ، بينما يرى البعض الآخر أنه يمكن الحصول على المياه من باطن الأرض فى هذه المناطق ، أى أن التناقض فى نوع المبيد المستخدم لتحقيق الهدف المطلوب يعتمد أساساً على الرؤية الفردية .

وقد تعطى الاعتبارات الجمالية إلى حد ما معايير اقتصادية . وعلى سبيل المثال .. فإن تكلفة

إحلال أشجار الدردار Elm Trees التى يصل عمرها إلى ٥٠ عاماً قد تزيد عن تكلفة إزالتها . ولعل الحفاظ على الأشجار للنواحى الجمالية ، أو بغرض التظليل قد يكون أكثر اقتصادية من استخدام المبيدات الباهظة التكاليف لحقن هذه الأشجار ، منعاً للمرض الذى يصيب هذه الأشجار ، أو لإبادة خنافس القلف التى تنقل هذا المرض ، كما أنها أفضل من ترك هذه الأشجار تموت ، ثم تتم إزالتها . وتتساقط أوراق أشجار الظل عدة سنوات متتالية نتيجة لتعرضها للإصابة بفراشة الغجر Gypsy moth التى تؤدى إلى موت هذه الأشجار فى النهاية . ومن المفيد فى هذه الحالة استخدام مبيدات قليلة التكاليف نسبيًّا لمكافحة هذه الحشرة ، وهى عملية أكثر اقتصادية من ترك هذه الأشجار تموت فى النهاية .

٤ – الاعتبارات السياسية Political Considerations

رغم أن المبيدات تعتبر من أهم عناصر النظام الإنتاجى فى الدول المتقدمة ، إلا أنها ذات تفاعلات إيجابية وسلبية على البشر ، ولذا يقال إنها ذات أهداف وأبعاد سياسية . وقد أشار سيرونستون تشرشل إلى الدور الذى لعبه الـ د.د.ت فى وقف الموجة الوبائية لحمى التيفود التى تعرضت لها قواته عام ١٩٤٤ ، حيث إنها المسحوق الإعجازى Miraculous DDT Powder . وبعد عشرين عاماً أشارت Carson إلى الـ د.د.ت بأنه إكسير الموت Elixir of Death .

وينقسم الرأى السياسى لاستخدام المبيدات إلى معسكرين ، حيث تعتمد درجة نشاط كل معسكر على الوسائل المتاحة لديه لإقناع الرأى العام . وعموماً .. فإن رجال الزراعة والغابات ومسئولى مصانع المبيدات يؤيدون استمرار إستخدام المبيدات ، وأحياناً يطالبون بزيادة معدل الاستخدام ، ويعتمدون فى ذلك على العائد الذى تحققه هذه الصناعة المتطورة ، وفى قدرة هذه المواد على حفظ الغابات ، وعلى زيادة الإنتاج الغذائى . وعلى الجانب الآخر يقف المعسكر الآخر الذى ينادى بوقف استخدام المبيدات ، والذى يتمثل فى منظمات البيئة وجميع الهيئات المعنية بالقضاء على التلوث أينما كان . وتنادى هذه الجماعة بإمكانية الحصول على الغذاء الكافى دون المبيدات ، حتى لو كانت كمية الغذاء أقل منها فى حالة استخدام هذه السموم ، إلا أنها تظل عند مستوى الكفاية ، حيث تشير الإحصائيات إلى أن المبيدات ، خاصة الثابتة مثل : الـ د.د.ت وغيره من المركبات الأخرى ، وكذا الكيميائيات التى لا تتحلل بيولوجيا ، قد أحدثت ضررًا بالغاً فى حياتنا الطبيعية ، وأن استمرار استخدامها هو عملية إفساد للبيئة . ولعل المعارضين لاستخدام المبيدات يبرزون دائماً بعض الحقائق عن مخاطرها تجاه الصحة العامة ، كما أن إمكانية ظهور التأثيرات السرطانية والتشوهات الخلقية أمر وارد ، ولا يمكن تجاهله ، ولذا فإن آراءهم قد تجد صدى لدى العاملين فى ميدان الطب والصحة العامة ، وبين المثقفين والبسطاء أيضا ، ومع ذلك .. فقد تواجه هذه الآراء بمعارضة أمام بعض الحقائق ، منها ندرة حدوث هذه الأخطار فى الولايات المتحدة الأمريكية . وعموماً .. فإن الحاجة للتوسع فى استخدام المبيدات للوقاية من الأمراض لم تعد أمراً وارداً ، ولو أن منظمة الصحة

العالمية مازالت تؤيد التوسع فى برامج استخدام المبيدات فى معركتها الضارية ضد ناقلات مسببات الأمراض التى تسود العالم .

وعموماً .. فإن السياسة تتدخل فى مجال استخدام المبيدات ، سواء على المستوى المحلى أم الإقليمى أم العالمى . فمثلاً استخدمت مسقطات الأوراق فى فيتنام لقتل الخضرة ، وإجبار المقاتلين على التسليم ، بدلاً من استخدامها لمكافحة الحشائش على الطرق السريعة ، كما انخفضت مشكلة الأمراض التى ينقلها البعوض نتيجة لمجابهته فى أماكن التوالد . وفى دول أخرى مازالت الوسائل البيولوجية فعالة لمكافحة معظم الآفات الضارة . ومن هنا فإن المعضلة السياسية تمثل الاعتبار الأول فى اتخاذ القرار .

وقد تستخدم المبيدات كسلعة استراتيجية للضغط على الحكومات من قبل الدول التى تحتكر صناعتها ، وتتساوى فى ذلك مع استراتيجيات إمداد الدول بالسلاح والمال .

٥ ـــ الاعتبارات البيئية Environmental considerations

عرف قاموس Webster البيئة بأنها عبارة عن معقد للعوامل المناخية والأرضية والحيوية التى تتفاعل مع الكائن الحى أو المجتمع البيئى ، وتحدد شكله وحياته وبقاءه . وحقيقة فإن المبيدات قد تمكنت من غزو كل جزء على سطح الكرة الأرضية . ويكفى للتدليل على ذلك أن نذكر أنه تم استهلاك أكثر من ٢ بليون رطل من المبيدات عام ١٩٧٥ ، وبعضها كان ذا سمية ملحوظة على مدى واسع من الكائنات الحية ، وبالتالى لا يمكن لأى فرد تجاهل التأثيرات التى يمكن أن تحدث فى البيئة .

وعلى الرغم من استخدام المبيدات منذ عشرات السنين ، إلا أن تأثيراتها البيئية لم تكن محل دراسة أو اهتمام إلا فى السنوات الأخيرة لسببين رئيسيين ، الأول : أن عدد المبيدات المستخدمة كان محدوداً ، والثانى : قلة كمية المبيدات المستخدمة ، علماً بأنها كانت على درجة عالية من الخطورة (الزرنيخات – الفلوريدات – مركبات الزئبق) ، بالمقارنة بالمبيدات المستعملة حالياً .

وقد اختلف موقف المبيدات منذ ظهورها حتى الآن من حيث زيادة عددها ، واتساع نطاق استخداماتها . فقد تطورت مبيدات الحشائش التى يمكن استخدامها لمكافحة أمراض المجموع الخضرى والثمار ولمكافحة الطحالب ، والنيماتودا ، والحشرات . وبعضها يتميز بتخصص التأثير ، والبعض الآخر يتصف بقدرته على قتل مدى واسع من أنواع النباتات والحيوانات (عدم التخصص) ، بالإضافة إلى ظهور مبيدات القواقع Piscicdes ، والطيور Avicides ، والقوارض Rodenticides . ومن هنا فإن بيئتنا قد تعرضت لقذائف هائلة من هذا الكم الرهيب من المبيدات السامة .

ويمكن القول إن معظم التكوينات البيئية تتركز حول نظام بيئى مائى ، وإلى حدما نظام بيئى غابى ، وبالتأكيد تأتى معظم الوثائق التى تظهر تأثير المبيدات على الكائنات الحية غير المستهدفة من

هذه المجتمعات . وقد يكون هذا خطأ جسيماً ، حيث يتحيز معظم علماء البيئة المهتمين بدراسة هذه التأثيرات فى اختيار المجتمعات الحية مجال الدراسة . وعلى العكس من ذلك .. يهتم معظم المشتغلين بنظم المحاصيل بتقدير التأثير على الأنواع المستهدفة . ويؤخذ فى الاعتبار أحيانا التأثيرات الجانبية على الكائنات الحية غير المستهدفة ، وخاصة فى السنوات الأخيرة .

ولقد تركزت معظم المشاكل البيئية المرتبطة بالمبيدات حول الـ د . د . ت وغيره من المبيدات الكلورونية العضوية التى تتصف بالثبات . وتؤدى هذه الكيميائيات أحياناً إلى قتل الأسماك عند استخدامها فى المناطق المائية ، كما أن تركيزاتها فى بعض الطيور الجارحة (المفترسة) قد تزيد بدرجة تكفى للتأثير على معدل تكاثرها ومدى اكتمال نمو صغارها . وإلى الآن لاتوجد نتائج وبيانات دقيقة فى هذا الصدد ، ولسوء الحظ فإن معظم النتائج تتناقض فيما بينها .

وحتى عام ١٩٧٠ ، فإن كثيراً من طرق التحليل الكيميائى لتقدير مستوى الـ د . د . ت ونواتج تمثيله لم يكن بالدقة الكافية ، وبالتالى فشلت مثل هذه الطرق فى تقدير مدى تلوث البيئة بهذه المركبات . وقد توقف حديثاً استخدام الـ د . د . ت والمركبات القريبة له فى كثير من دول العالم . ولم يحدد التأثير البيئى الخطير على المدى الطويل لكثير من المبيدات ماعدا مركبات الزئبق التى يرجع معظم التلوث البيئى بها إلى استخدامها فى مكافحة الآفات .

وتنحصر المشكلة فى هذه الدراسة إلى تعريف وتحديد البيئة النموذجية ، وفى تقدير مايمكن إبرازه بشكل معنوى أولاً ، ثم تقدير تأثيره ثانياً . فمثلاً .. من المعروف أن استخدام مبيد مثل الفنتروثيون على مساحة ٥ ملايين فدان من الغابات سوف يؤدى إلى إبادة عديد من الحشرات وبعض الطيور ، ومن المحتمل أن يقضى على الأسماك . وسوف يستعيد النوع المستهدف من الآفات ــ وهو دودة الصنوبر ــ مستواه العددى بعد عدة أشهر . وقد لوحظ موت حوالى ١٩٧٥ مليون طائر عند معاملة ١٥ مليون فدان من الغابات فى مقاطعتى نيوبرنسيوك ، وكويبك بكندا ، وذلك عند مكافحة دودة الصنوبر . وقد أوضحت النتائج فى السنوات السابقة تباين مستوى تأثر الأنواع المختلفة . وتظهر نتائج الحصر قبل وبعد المعاملة اختلافات واضحة فى بعض الحالات ، ولكن عند أخذ المجموع فى الاعتبار تصل هذه الاختلافات إلى أقل من طائر واحد/ فدان . ولنا أن نتعجب كيف أن حماية الغابات باستخدام المبيدات قد تكون ــ من الوجهة البيئية ــ أمراً غير مرغوب فيه نتيجة لاختلال تعداد سكانها من الطيور والحيوانات .

وقد لفت Lord عام (١٩٤٩) الأنظار إلى الدور الذى تلعبه الحشرات النافعة فى البيئة الزراعية ، وليس هناك شك فى أن المبيدات الحديثة تحدث خللاً رهيباً فى التوازن الطبيعى بين الآفات وأعدائها الحيوية ، ولايتفق الخبراء تماما مع هذا الرأى . والبعض يؤيد استيراد وأقلمة الطفيليات والمفترسات لتقليل مشاكل الآفات ، وهو الرأى المرجح ، بينما يناصر ويؤيد علماء البيئة أهمية تنوع واختلاف الأنواع كشرط أساسى لثبات المجتمعات . ولذا فقد وضعوا بعض الخطوط الإرشادية لتعداد

الأنواع ، وذلك لتحديد تركيب المجتمع الثابت . ويظهر هذا التركيب فى كندا والولايات المتحدة الأمريكية ، ويرجع ذلك إلى استخدام نسبة ضئيلة من مساحة الأرض للإنتاج الزراعى .

وحتى الآن لم تحدد بوضوح الاعتبارات البيئية المتعلقة بتسجيل وتداول المبيدات . ولعل الاستخدام غير الرشيد للمبيد قد أحدث بعض المظاهر البيئية المؤقتة غير المرغوبة . ويجب أن نتذكر دائماً أن الطبيعة ليست ساكنة أو مستقرة ، وأن الحفاظ على التوازن الطبيعى هو الصراع الدائم والأزلى الذى لاينتهى بين المجتمعات الحية . وهناك حقيقة مؤكدة تتمثل فى إن المبيدات قد أضافت عنصر آخر فى هذا الصراع ؛ مما أدى إلى قلب التوازن مؤقتاً . ويمكن القول إن أى تغير يبدو سيئاً ، وذلك إذا سلمنا بأن التطور قد وصل إلى مرحلته المثالية . والبيئة التى أضيرت فى السنوات السابقة لايمكن إرجاعها لحالة التوازن الأولى فى زمن قصير ، ولكنها تحتاج لمجهودات مضنية خلال مدد طويلة تماثل أضعاف الفترة التى حدث خلالها التلوث .

٦ ــ الاعتبارات النفسية Psychological Considerations

قد تكون لاستعمال المبيدات آثار نفسية إيجابية أو سلبية . فهناك بعض التحذيرات التى تشير إلى خطورة هذه المركبات على الطبيعة والإنسان ، وبالتالى يلزم تجنبها . ولتأكيد هذا الشعور فقد عمد البعض إلى النصح بشراء الغذاء الذى أطلق عليه الغذاء الطبيعى . وغالباً ماتعرض المنتجات الغذائية التى تحوى بقايا المبيدات ويفاضل بينها وبين المنتجات الجذابة الخالية منها فى المحال الكبرى . ويفضل الناس هذه المنتجات عن مثيلتها التى تحوى أثاراً للمبيدات بالرغم من غلو ثمنها .

وهناك رد فعل آخر مختلف .. فوجود الديدان الخضراء بالسلطة أو الخنافس فى علب الطماطم المحفوظة أو يرقات ذات الجناحين فى معلبات التفاح يؤدى إلى عدم شراء وتناول هذه الأغذية ، بينما تؤدى المبيدات إلى التخلص من هذه الظواهر ، مع إعطاء شعور بالرضا بالرغم من احتمالات حدوث الضرر . وهى تشبه فى ذلك المعالجه الطبية الشكلية والنفسية لمن يلفظ أنفاسه الأخيرة دون أمل .

٧ ــ الاعتبارات الأخلاقية Moral Considerations

ليس سرًا أننا نعيش فى عالم يعانى من الجوع ونقص الغذاء . وتختلف درجة الجوع من منطقة لأخرى . ويمكن القول إن ثلث مجموع البشر فى العالم يتجة إلى حجرات النوم أو إلى الراحة وهو يعانى من الجوع . وتعمل الأمم المتحدة من خلال منظمتها الخاصة بالأغذية والزراعة (FAO) على حل مشكلة الجوع فى العالم ، وهى تمتلك مراكز بحثية فى مناطق متفرقة من العالم بغرض تحسين إنتاج الغذاء ، وذلك من خلال استنباط بعض الأصناف ذات الغلة الإنتاجية العالية ، وكذا تحسين عمليات الإنتاج . ورغم الثورة الخضراء التى تزيد من إنتاج الغذاء ، إلا أن الهوة مازالت واسعة بين الإنتاج والاحتياجات ، نظراً للزيادة الرهيبة فى تعداد السكان .

وفى ظل هذا الصراع والتنافس تلعب المبيدات دوراً هامًا . وقد احتل مبيد ال د . د . ت مرتبة

عالية فى هذا الخصوص ، حيث نجا ملايين البشر من وطأة الأمراض بعد اكتشافه وقضائه على معظم الحشرات الناقلة للأمراض . وقد انخفضت حدة مرض الملاريا ، والتيفوس ، والطاعون ، والحمى الصفراء بعد استخدام الـ د . د . ت ، حيث نجا كثير من الأطفال من الموت المحقق ، كما طال عمر ملايين البشر ، خاصة فى القارات ذات الكثافة السكانية العالية ، مثل قارات آسيا ، وأفريقيا ، وأمريكا اللاتينية .

ولقد لعبت المبيدات دوراً هائلاً فى تحسين الإنتاج الزراعى . فهناك كثير من الحالات الموثقة التى تشير إلى زيادة إنتاج المحصول نتيجة مكافحة الحشائش والحشرات والأمراض والطيور والقوارض باستخدام المبيدات . وهناك حقيقة تشير إلى أن معظم محاصيلنا الغذائية ضعيفة بيولوجيا ، بحيث لايمكنها المنافسة فى الظروف البيئية الطبيعية دون إضافة مخصبات أو وقايتها من الآفات ، وتختار معظم المحاصيل التى تمثل العمود الفقرى لإمدادنا الغذائى لإنتاجيتها العالية ، ولمظهرها الجذاب ، وقيمتها الغذائية . أما قدرتها البقائية تحت الظروف المغايرة ، فتأتى فى المرتبة الثانية . وقد استخدمت الثورة الخضراء أصنافاً يعتمد إنتاجها العالى على استخدام المبيدات لمكافحة الأمراض والحشرات والحشائش ويعتبر الأرز أهم نبات غذائى عالمى . ويتعرض للإصابة بحوالى ٧٠ نوعاً من الحشرات ، منهم حوالى ٢٠ نوعاً تعتبر آفات خطيرة فى معظم مناطق إنتاج الأرز بالعالم ، وتدخل مكافحة الآفات كجزء من العملية الإنتاجية فى برامج انتخاب الأصناف ، ولذا تفقد الأصناف المختارة قدرتها على مجابهة الآفات فى غياب المبيدات ، ومن هنا اتجهت الأنظار الآن لانتخاب أصناف مقاومة لبعض الآفات . وقد كان معدل نجاح استنباط هذه الأصناف الجديدة أعلى فى حالة الأصناف المقاومة للأمراض ، بالمقارنة بمثيلتها المقاومة للحشرات .

ويختلف العائد الأخلاقى من استخدام المبيدات تبعاً لمدى الاقتناع الشخصى ، حيث أدى دورها فى تحسين الصحة العامة إلى زيادة تعداد البشر فى العالم ، بحيث أصبحت هذه الزيادة أكبر من الغذاء المتاح . كما يواجه استخدامنا للمبيدات بهدف زيادة الإنتاج الغذائى بصعوبة أخرى وهى زيادة تعداد السكان . وقد يؤدى اعتمادنا على المبيدات إلى وجود إحساس خادع بالأمان ، ذلك أنه فى غياب المبيدات قد تواجه هذه المزروعات بتدمير كامل . ولذا .. فإنه من الضرورى خفض الزيادة فى تعداد سكان العالم ، حتى يمكن أن نجد الطعام الكافى لكل فم . ويغالى البعض فى إمكانية إيقاف استخدام المبيدات فى مجال الصحة العامة ، أو التخلص من دور ومساهمة هذه الكيميائيات فى غذاء الإنسان . ولعل الاقتراح الأخير أكثر قبولاً .

٨ ــ اعتبارات الأمان **Safety Considerations**

تمت مناقشة عناصر الأمان لصحة الإنسان فى الجزء الخاص بالاعتبارات الصحية . ونتعرض هنا إلى نقطتين رئيسيتين هما : أمان الطرق السريعة ، والحرائق . فوجود الخضرة فى الطرق السريعة أمر هام للغاية ، كما أن إزالة النموات الخضرية عند تقاطع الطرق وعند العلامات المميزة لها يضفى جوا من

الأمان لسائقى السيارات . وينطبق ذلك على السكك الحديدية ، حيث إن وضوح الرؤية فى التقاطعات ، وخاصة غير المحمية بحواجز أو إشارات ضوئية ، يساعد على الأمان . وفى الجانب الآخر قد يؤدى وجود الحشائش على جانبى الطرق أو بين خطوط السكك الحديدية إلى إشعال الحرائق ، إما نتيجة لجفاف الحشائش وسهوٰلة اشتعالها بفعل الشرارة الناتجة من احتكاك العجلات بقضبان السكك الحديدية ، أو نتيجة قذف أحد الركاب أو أحد العابرين لسيجارة مشتعلة ، دون أكتراث ، ومن هنا تكمن أهمية مكافحة الحشائش . والسؤال المطروح هو : أى الوسائل يمكن أن تحقق هذه الغاية ؟ وقد يكون تقطيع الحشائش وإزالتها بالوسائل الميكانيكية أمراً ممكناً ، ولكنه أكثر تكلفة من استخدام المبيدات الحشائشية . وتعتبر حرائق الغابات أمراً بالغ الخطورة . وقد يرجع ذلك إلى تساقط الأوراق طبيعيا ، أو بفعل الحشرات . وتعتبر حشرة براعم الصنوبر من أهم الحشرات المسببة لذلك ، أو نتيجة لموت الأشجار .. ولذا يلزم استخدام المبيدات للقضاء على هذه الحشرات ، كما يجب الاستمرار فى استخدام مبيدات الحشائش تجنباً لانتشار الحرائق .

سادسا : تاريخ استخدام المبيدات فى مصر

إن تاريخ استعمال المبيدات فى مصر يعتبر نموذجاً فريداً لمدى الالتجاء للمبيدات كسلاح أساسى فى مكافحة الآفات بزيادة مضطردة عاماً بعد عام . فحتى عام ١٩٥٠ كانت كل المساحة المعاملة لاتتعدى ٢٠٣,٠٠٠ فدان قفزت إلى ٣٫٠١٥٫٠٠٠ فدان عام ١٩٦١ ، ثم إلى ٦,٤١٧,٠٠٠ فدان عام ١٩٧١ . ويزيد هذا الرقم قليلاً الآن . ويلاحظ أن ٧٠٪ من احتياجات مصر من المبيدات توجه لمكافحة آفات القطن ، والباقى على آفات الخضر والفاكهة ، بينما أوقف استخدام المبيدات لمكافحة ثاقبات الذرة نتيجة لنجاح مكافحتها عن طريق تفادى الإصابة بتعديل ميعاد زراعة الذرة . ومنذ عام ١٩٥٦ حتى ١٩٦١ كانت مكافحة آفات القطن تعتمد على التوكسافين ٦٠٪ ، وذلك بعد أن كانت المعاملة فى الخمسينات تعتمد على التعفير بالكوتن دست ، والكبريت ٤٠٪ ، وال د.د.ت ١٠٪ ، والـ BHC ٢٥٪ ، ثم حدثت الكارثة عام ١٩٦١ حينما فشل التوكسافين ضد دودة ورق القطن بعدما اكتسبت صفة المقاومة العالية من تكرار استخدام المركب بدون خطة مدروسة . وتم إدخال المركب الفوسفورى « الدبتركس » على عجل لإنقاذ ما يمكن إنقاذه من محصول القطن ، وتلا ذلك استخدام المبيد الكارباماتى « السيفين » . وسرعان ما تكونت سلالات من الحشرة مقاومة لفعل المجموعات الثلاث : الكلورينية ، والفوسفورية ، والكاربامات . ومازلنا نعانى من هذه الظاهرة حتى الآن ، مما دعا العلماء إلى استخدام مخاليط المبيدات مع بعضها وتقويتها بالمنشطات . وعادت الكرة مرة أخرى ، وكونت الحشرة سلالات مقاومة للمخاليط . وفى عام ١٩٦٥ تم إدخال المركب الفوسفورى الجهازى « النوفاكرون » ، أو « الازودرين » ، ثم خلط الأندرين بالبدرين . ولم تدم فعالية هذه المركبات أكثر من ٣ – ٤ سنوات عندما استخدم النوفاكرون لمكافحة جميع الآفات على جميع المحاصيل ، وبذلك تأكد العلماء من خطورة الإسراف فى

استخدام المبيد الواحد لعدة سنوات . وأوقف النوفاكرون بعدما فقد فاعليته تماماً فى مصر ، وهذا يوضح مدى خطورة الاستمرار فى مجال المبيدات .

وفى عام ١٩٧٢ أدخلت وزارة الزراعة المصرية المبيد الفوسفورى « الدورسبان » جنباً إلى جنب مع المبيدات الفوسفورية « الفوسفيل ، والسيولين ، والسترولين » نتيجة لظهور المقاومة لمعظم المبيدات التى كانت موجودة آنذاك ، وبعدما ظهرت المقاومة ، وقلت فاعلية هذه المركبات أدخل « التمارون » منفرداً ومخلوطاً مع « الجوازثيون » ، ثم « الجاردونا » ، وبعده المركب الكاربامانى « اللانيت » . وابتداء من عام ١٩٧٧ تم إدخال مجموعة البيرثرينات المصنعة ، وكذلك خلط الدورسبان بأحد منظمات النمو الحشرية « الديميلين » . ومن حسن الحظ أن تعداد الآفات ، خاصة دودة ورق القطن وديدان اللوز ، انخفض منذ إدخال هذه المركبات بدرجة كبيرة ، بحيث أصبحت لاتمثل أى مشكلة على إنتاجية القطن . ومما يؤسف له أن استخدام المبيدات بجميع أنواعها الفوسفورية والكاربامات ، والبيرثرينات ، ومنظمات النمو ظل بنفس المعدل مع إجراء الرش الدورى فى ميعاد محدد وثابت ، بصرف النظر عن الحد الحرج للإصابة من منطق أن مكافحة ديدان اللوز عملية وقائية ، وهو أمر يدعو لإعادة النظر فيه .

ولأول مرة فى مصر يوضع برنامج دورى لمكافحة آفات القطن روعى فيه تبادل استعمال المبيدات على أساس علمى مدروس ، بحيث لايكرر نفس المبيد فى نفس المكان خلال نفس الموسم ، أو فى الموسم الذى يليه تفادياً لتكوين السلالات المقاومة للمبيدات ، خاصة البيرثرينات المصنعة كما يلى :

الرشة الأولى دورسبان ، دورسبان + ديميلين ، لارفين (كاربامات)

الرشة الثانية البيرثرينات المصنعة مثل : الديسيز ــ الريبكورد ــ سى سى إن ــ بايثرويد بوليثرين السوميسيدين ــ الميوثرين .

الرشة الثالثة والرابعة لانيت + ديميلين ــ كوراكرون ــ هوستاثيون ــ سترولين ــ سيفين تمارون كومبى

وفى المساحات التى يظهر فيها فقس لدودة ورق القطن يستعمل فى الرشة الرابعة الدورسبان ، أو الدورسبان + الديميلين .. أما قبل بداية الرش الدورى ، فيستخدم اللانيت مخلوطاً مع الديميلين « دينيت »

وجدول (١ ــ ١٠) يوضح كميات المبيدات بالطن التى استخدمت خلال ١٩٧٠ ــ ١٩٧٥ (مأخوذ عن حسن عطية عام ١٩٧٧ فى الندوة التى عقدت بجامعة الإسكندرية عن تنظيم استخدام المبيدات) والذى يتضح منه مدى ضخامة كميات المبيدات التى استخدمت فى مصر خلال هذه الفترة . وتمثل مبيدات مكافحة آفات القطن النسبة العليا فى هذا الخصوص . ووصلت النسبة المئوية لمبيدات ديدان اللوز ٧٢,١٪ من مجموع الكميات التى تستخدم على هذا المحصول القومى .. ومن المؤسف أن مبيدات الحشائش لم تكن تحظى بالاهتمام فى ذلك الوقت وحتى الآن .

جدول (١ — ١٠) : كميات المبيدات بالطن التى استخدمت على المحاصيل المختلفة فى مصر خلال الفترة من ١٩٧٠ وحتى ١٩٧٥ .

مكان المعاملة	١٩٧٠	١٩٧١	١٩٧٢	١٩٧٣	١٩٧٤	١٩٧٥	الكمية الكلية	المتوسط	التكلفة الف جنية
فى حقول القطن									
آفات البادرات	٧٨٩	٩٦٠	=٣٨١٠	٢٠٦	٢٨٢	٤٦٧	٦٥١٤	١٠٨٥,٧	٩٢٠
دودة ورق القطن	٢٢٤	٧٢٦	٦٧٩	٦٣٣	١٦٧١	٦٧٦	٤٦٠٩	٧٦٨,٢	١٠٧٦٥
ديدان اللوز	٥٤٥٠	٥٩٧٤	٥٤٠٦	٧٢٧٩	٧٩٤٨	٧٢٨٧	٣٩٣٤٤	٦٥٥٧,٣	٦٣٠٢٧
المجموع الكلى	٦٤٦٣	٧٦٦٠	٩٨٩٥	٨١١٨	٩٩٠١	٨٤٣٠	٥٠٤٦٧	٨٤١١,٢	٧٤٧١٢
المحاصيل الأخرى	١٢٦١	٨٣٥	١٦٧٩	١٥٠٤	١٨٢٩	١٥٠٤	٨٧١٢	١٤٥٢,٠	
الخضروات = =	٧٢٨٠	٥٦٢٠	١٠٧٨٨	١٠٧٩٠	٨٩٣٨	٧٨٨٤	٥١٣٠٠	٨٥٥٠,٠	٥٤٥٩
أشجار الفاكهة ===	٥٨٤٩	٥٨٤٢	٥٩٩٠	٩٠٢٣	٩٤٩٢	٨١٦٥	٤٤٣٦١	٧٣٩٣,٥	٢٠٢٨٩
الحشائش	٥٥	٤٢	١٥٩	٣٦٤	٣١٠	٤٠١	١٣٣١	٢٢١,٨	٣١٠٥
المجموع الكلى	٢٠٩٠٨	١٩٩٩٩	٢٨٥١١	٢٩٨٤٩	٣٠٤٧٠	٢٦٤٣٤	١٥٦١٧١	٢٦٠٢٨,٥	١٠٣٥٦٥
٪ على القطن	٣٠,٩	٣٨,٣	٣٤,٧	٢٧,٢	٣٢,٩	٣١,٩	٣٢,٣	٣٢,٣	
٪ ديدان اللوز	٨٤,٣	٧٨,٠	٥٤,٦	٨٩,٧	٨٠,٢	٨٦,٤	٧٨,٩	٧٨,٩	٧٢,١

= فى هذا العام استخدم المبيد الفطرى « أسبرجون » بكميات ٣٥٨٩ طن ، بالمقارنة بالكميات ٥٦٠ ، ٨٠٠ ، ٢ ، صفر ، صفر خلال ٧١ — ٧٣ — ١٩٧٤ .

= = يستخدم حوالى ٥٨٨٩ طن كبريت كل سنه .

= = = يستخدم حوالى ٤١٨٨ طن زيت معدنى كل سنة

وجدول (١ ـ ١١ ، ١ ـ ١٢) يوضح كميات مبيدات الافات التى استخدمت فى مصر فى الفترة من ١٩٥٢ وحتى ١٩٨٤ بالطن المترى .. ويتضح من هذه الدراسة أن مجموع كميات المبيدات التى استخدمت فى هذه الفترة بلغت حوالى ٦١٧٥٠٧ طن . ولقد زادت المبيدات من 2143. طن عام ١٩٥٢/ ٥٣ إلى ٢٣٣٩٨ طن عام ١٩٦٠/٦١ ، ثم تلت ذلك زيادة طفيفة وصلت إلى ٣٠٦٩٩ طن عام ١٩٦٦/ ٦٧ ، وكانت أكبر كمية من المبيدات استخدمت فى مصر حتى الآن تلك التى رشت فى موسم ١٩٧١/ ٧٢ ، حيث بلغت ٣٥٢٥٩ طن ، تلاها نقص ملحوظ فى الكمية فى موسم ١٩٨٢/ ٨٣ ، حيث وصلت الكميات المرشوشة إلى ١٢٧٨٦ طن . ومن المؤسف معاودة زيادة استخدام المبيدات ، بالرغم من انحسار موجات الإصابات الحشرية وغيرها من الآفات على مختلف المحاصيل بما فيها القطن فى المواسم التالية ١٩٨٥ ـ ١٩٨٦ ، حيث تقاربت من ٣٠٠٠٠ طن مرة أخرى .

جدول (١ ـ ١١) : تطور استخدام المبيدات فى مصر فى الفترة من ١٩٥٢ وحتى ١٩٨٤ .

الموسم	كمية المبيدات بالطن*	الموسم	كمية المبيدات بالطن
١٩٥٢ ـ ٥٣	٢١٤٣	١٩٦٨ ـ ٦٩	٢٥٦٦٨
١٩٥٣ ـ ٥٤	١٦٢٧	١٩٦٩ ـ ٧٠	٢٤٦٦٤
١٩٥٤ ـ ٥٥	٨٨٧١	١٩٧٠ ـ ٧١	٢٠٨٥١
١٩٥٥ ـ ٥٦	٩١٨٨	١٩٧١ ـ ٧٢	٣٥٢٥٩
١٩٥٦ ـ ٥٧	١٠٤٨٩	١٩٧٢ ـ ٧٣	٢٦٣٤٤
١٩٥٧ ـ ٥٨	٨٠٧٥	١٩٧٣ ـ ٧٤	٢٠٩١٠
١٩٥٨ ـ ٥٩	١٥٠٧٨	١٩٧٤ ـ ٧٥	٢٦٩١٠
١٩٥٩ ـ ٦٠	١١٠٦٢	١٩٧٥ ـ ٧٦	٢٧٠٥٦
١٩٦٠ ـ ٦١	٢٣٣٩٨	١٩٧٦ ـ ٧٧	٢٥٥٩٣
١٩٦١ ـ ٦٢	٧٤٤٧	١٩٧٧ ـ ٧٨	٢٨٣٤٠
١٩٦٢ ـ ٦٣	١٢٥٥٠	١٩٧٨ ـ ٧٩	٢٦٠٧٤
١٩٦٣ ـ ٦٤	٢٠٩١٦	١٩٧٩ ـ ٨٠	٢٢٧١٥
١٩٦٤ ـ ٦٥	٢١٩٥٨	١٩٨٠ ـ ٨١	١٩٠٤٦
١٩٦٥ ـ ٦٦	٢٨٦٣٦	١٩٨١ ـ ٨٢	١٨٧٧٨
١٩٦٦ ـ ٦٧	٣٠٦٩٩	١٩٨٢ ـ ٨٣	١٢٧٨٦
١٩٦٧ ـ ٦٨	٢٨٩١٤	١٩٨٣ ـ ٨٤	١٥٤٦٢

* مأخوذ عن أحمد عبد الجواد من كتاب المؤتمر الدولى الثانى لتلوث التربة الزراعية وحمايتها من بقايا المبيدات (ديسمبر ـ ١٩٨٥)

جدول (١ - ١٢) : كميات مبيدات الحشائش والفطريات التي استخدمت فى مصر فى الفترة من ١٩٦٩ وحتى ١٩٨٤ بالطن المترى* .

السنة	المبيدات الفطرية	مبيدات الحشائش
١٩٦٩	٨٨٦	٨٢
١٩٧٠	٧٢٥٠	٦٦
١٩٧١	٦٦٨٤	٧٦
١٩٧٢	٨٥٤١	٢٢٢
١٩٧٣	٧١٤٥	٢٤٣
١٩٧٤	٢٤٢٣	٤٠٦
١٩٧٥	١٠٠٨٦	٨٢٧
١٩٧٦	١٠٧٢٣	١٩٥٥
١٩٧٧	١١٣٧٦	١٣٠٧
١٩٧٨	١٨١٠	٧٥٢
١٩٧٩	١٠١٩٠	٩٩٢
١٩٨٠	٨٨٦٢	٩٣٣

* مأخوذ عن أحمد عبد الجواد ١٩٨٥ من بحث منشور فى كتاب المؤتمر الدولى الثانى لتلوث البيئة الزراعية وحمايتها من بقايا المبيدات بجامعة الزقازيق .

يتضح من هذين الجدولين ضخامة كميات المبيدات الحشرية المستخدمة فى مصر ، وضآلة كل من المبيدات الفطرية ومبيدات الحشائش على وجه الخصوص . وفى الوقت الحالى تفاقمت المشاكل الناجمة عن انتشار الحشائش فى الأرض الزراعية ، وندرة الأيدى العاملة ، ومن ثم تنادى مختلف الآراء الآن بضرورة التوسع المدروس فى استخدام مبيدات الحشائش لزيادة إنتاجية المحاصيل المختلفة .

وتشير إحصائيات الهيئة المركزية للتعداد والإحصاء عام ١٩٨٥ إلى تناقص كميات المبيدات بوجه عام فى الفترة من ١٩٦٩ حتى ١٩٨٠ بمقدار ٠٥, ٦٪ ، بينما زادت المبيدات الفطرية (٩٨, ٧٪) ومبيدات الحشائش (٨٣, ١٧٪) . كما بينت الإحصائيات أن أسعار وتكلفة المبيدات الحشرية والفطرية خلال هذه الفترة زادت بمعدلات ٨,٥٩ و ٨٦, ٤٪ على التوالى ، بينما نقصت تكلفة مبيدات الحشائش بمقدار ٥, ١٪ . وتناقص الاحتياجات عاماً بعد عام يرجع للعديد من العوامل والمتغيرات .

ولقد تعرضت مصر لكارثتين : الأولى عام ١٩٦١ عندما حدثت الإصابة الوبائية بدودة ورق القطن وقضت على المحصول نتيجة لتكرار استخدام التوكسافين ، والثانية عام ١٩٧١ عندما تسمم الكثيرون من العمال والماشية نتيجة لحدوث ظاهرة السمية العصبية المتأخرة لمبيد الفوسفيل فى قرية

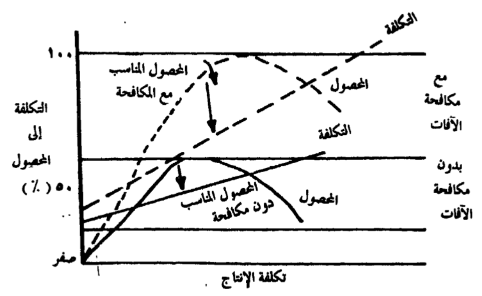
قطور (محافظة الغربية) ، وهنا يجب التنويه إلى ضرورة استيفاء جميع المعلومات الخاصة بالسمية الحادة والمزمنة وغيرها قبل التوصية باستخدام المركب ، فقد ثبت أن بعض الشركات تقدم مبيدات للاستخدام فى البلاد الفقيرة والنامية ، دون أن تكون مستخدمة فى البلد المنتجة (بلد المنشأ) كما حدث فى حالة الفوسفيل غير المسموح باستخدامه فى أمريكا .

ويجب التنويه هنا إلى ما تلجأ له بعض الشركات أو الدول المنتجة للمبيدات من التصريح باستخدام المبيدات الشديدة الخطورة ذات السمية العالية تحت ما يعرف بالاستخدام المقيد ؛ أى مع اتخاذ الاحتياطات الكفيلة بتفادى التسمم . ويجب ألا تنخدع الدول النامية بهذا المنطق ، لأننا جميعاً نعرف صعوبة اتخاذ الاحتياطات ، مثل : الملابس الواقية ، والأقنعة ، والابتعاد عن أماكن المعاملة . ولقد تعرضنا فى مصر لحالتين من هذا القبيل : الأولى خاصة بالمبيد الكلوريني الحلقى « الأندرين » بعد ما ثبت دوره السام ، وكذا إجهاض الحوامل من الإنسان أو الحيوان . وحدث نفس الشيء مع مبيد « الجاليكرون » الذى ثبتت شدة فعاليته ضد بيض دودة ورق القطن ، وعلى العكس ثبت تأثيره الإيجابى فى إحداث السرطانات ، وأخيراً وبعد ٢٥ عاماً من المعاناة من استخدام المبيدات الشديدة السمية وتلك غير المعروف عنها أى شيء خاص بالسمية والضرر بدأت وزارة الزراعة المصرية بوضع الشروط والمتطلبات الضرورية الواجب توفرها قبل التوصية والتصريح باستخدام أى مبيد جديد فى مصر ، مع الاهتداء بما يتبع فى الدول المتقدمة مثل : الولايات المتحدة الأمريكية ، واليابان ، وإنجلترا ، وفرنسا وغيرها . وسنتعرض لهذا الموضوع بالتفصيل فى باب آخر فى هذا الكتاب .

ويهيب المؤلفان بالأخوة الزملاء العاملين فى مجال مكافحة الآفات فى الدول النامية ، وعلى وجه الخصوص الأشقاء العرب والأفارقة أن يتنبهوا للأساليب التى يلجأ إليها بعض تجار المبيدات للترويج لمركباتهم ، دون أى اعتبار لمصلحة بلادنا ومواطنينا . ولقد حان الوقت لوضع لائحة وقواعد التوصية واستخدام المبيدات على مستوى الدول العربية والأفريقية بما يحقق ضمان زيادة أنتاجيه المحاصيل ، والمحافظة على صحة الإنسان وحيواناته المستأنسة ، وبما لايضر بالبيئة التى نعيش عليها ، والثروات التى حبانا الله بها دون سائر البشر .

وفى ختام هذا الموضوع نود أن نؤكد مرة أخرى على ضرورة استخدام المبيدات فى مكافحة الآفات . وسنستمر فى ذلك طالما لايوجد البديل .. ومن هذا المفهوم تجب المحافظة على المبيدات المتاحة حالياً ، واستخدامها بأسلوب علمى سليم من خلال برامج متكاملة تستخدم فيها المبيدات مع غيرها من الوسائل الأخرى والميكانيكية والتشريعية وغيرها .

ويوضح شكل (١ — ٦) الفرق فى العائد عند مكافحة الآفات ، وعند عدم مكافحتها ، بالمقارنة مع التكلفة الفعلية .



شكل (١ – ٦) : الفرق فى العائد عند مكافحة الآفات بالمقارنة مع التكلفة الفعلية .

وفيما يلى حصر لأهم مبيدات الآفات المستخدمة فى مصر « الأسماء التجارية فقط »

أولاً : المبيدات الحشرية والأكاروسية

١ — المبيدات الحشرية

لانيت — نيودرين	ريكورد	سومى أويل
تيميك محبب	سيمبوش	أنثيو
فيوراداان محبب	بوليثرين	زيت رويال
النيماكور محبب	نيوريل	زيت معدنى + ملاثيون
فيديت محبب — سائل	شير	سومثيون
بريمور	فينوم	بازودين
فوليمات	بايثرويد	أنثيو
دلتانيت	كراتيه	ليباسيد
أكتيليك	سيفا	ميرال
دايمثوات	فاستاك	زيلوفين
تمارون	دورسبان	نكسيون
كاونتر محبب	كوراكرون	زولون
نوفاكارون	بيرنكس	أكتيليك
هوستاثيون	سيانوكس	أورثوسيد
أزودرين	سيفين	فولاتون
دينيت	ملاثيون	فوستوكسين
نيودرين/ سير	جاردونا	

٢ ـ المبيدات الأكاروسية

دى سى ٧٠٢	ثيودان محبب	تديفول زيتى أو مسحوق
بيرلين	ديازينون محبب	كلثين مسحوق أو زيتى
تمارون كومبى	سيفيدول	كلثين/ دايثوات
لارفين	بريمسيد	موروسيد
بوليستار كومبى	سيليكرون	ديكوفول زيتى أو مسحوق
سوميسيدين	توكثيون	أكارين
ديسيس	باسودين	كوميت
ميرثرين	سيديال	تديون

ثانياً : المبيدات الفطرية والنيماتودية

١ ـ المبيدات الفطرية

فيتافاكس	دايفولاتون	توب كوب
فيتافاكس/ كابتان	داكونيل	ميلكول
باستياك بلاس	بلانتافاكس	روبيجان
مونسرين	بايكور	بالينال
كينوليت	بوتيك	سانيول
ريزولكس	توبسين	تراى ميلتوكس فورت
كيتازين	ايمازليل	كبريت ميكرونى
أثيريمول	سبورتا (بروكلوراز)	كوبرافيت
كالكسين	مخلوط بوردو	برافو
سابرول	أكسى كلورور النحاس	سيستين إم إس
اندار محبب	أورا ماتوب	هوماى
هينوزان مستحلب	كومازين	تراكوت
بيم	كومابروب	ملكول
كبريتات النحاس	بيراتوكس	مونسرين/ كابتان
سوميسكلكس	كوبروكيم	أورثوسيد
رونيلان	كوبروزان	بنليت ثيرام
ريدوميل	مانكوبر	فيتافاكس
دياثين م/ ٤٥	كاراثين	يوبارين
مانكوزيب + تدايتون	موروسيد	

بنليت
بافستين
أليسان
تكتو
مسحوق الكبريت
كوسيد
روفرال

سوفريل
نمرود
روبيجان
افيوجان
انتركول كومبى
دينمارت
فيجيليكس

٢ بـ المبيدات النيماتودية

تيميك محبب
فيوراداان محبب ومستحلب
النيماكور المحبب
الفايديت السائل
فيومارين
النيماجون

الفصل الثانى

القواعد المنظمة لتسجيل وتداول المبيدات

أولا : مقدمة

ثانياً : بعض المسميات الخاصة بتسجيل المبيدات

ثالثاً : البيانات المطلوبة لتسجيل المبيد

رابعاً : التعليمات الخاصة بالاستخدام

خامساً : قانون تداول المبيدات المصرى

الفصل الثانى

القواعد المنظمة لتسجيل وتداول مبيدات الآفات

أولاً : مقدمـــــة

من المؤسف حقا أنه لا توجد قوانين تنظم استخدام مبيدات الآفات فى مجالات الزراعة والصحة بالحجم والشكل والجوهر المفروض أن تكون عليه القوانين التى تمس بطريق مباشر صحة الإنسان وبيئته التى يعيش عليها فى البلاد النامية والفقيرة . ولا نبالغ إذا قلنا نفس الشىء فى مجال الأدوية وغيرها من الكيميائيات المتداولة فى شتى مجالات حياتنا العلمية . وللإنصاف نقول إنه توجد فى كل دولة محاولات جادة لوضع هذه القوانين والقواعد ، ومتى وضعت لا تحترم ، ممّا يسبب كوارث ، مثال ذلك .. استخدام بعض السموم والأدوية على نطاق واسع ، دون أن يكون مسموحاً بتداولها أو حتى تسجيلها فى بلاد المنشأ ، كما حدث فى مصر عام ١٩٧١ من جراء إستخدام المبيد الفوسفورى « الفوسفيل » ، وكذلك « الجاليكرون » ، وعقار « الثالودوميد » فى ألمانيا الغربية والعديد من مشتقات الفينايل وغيرها من المواد الهرمونية التى شاع استخدامها الآن بدعوى زيادة الإنتاجية أو الخصوبة ، دون مراعاة ، لآثارها الجانبية الضارة على صحة الإنسان وحيواناته المستأنسة .

ونتناول فى هذا الفصل قواعد تسجيل أو إعادة تسجيل وتقسيم المبيدات ، مسترشدين بالقانون الفيدرالى الأمريكى الذى تسترشد به كل أو معظم الدول المتقدمة والنامية على السواء . ومن أولى البنود الهامة فى هذا التشريع حظر بيع ، أو توزيع ، أو تصدير ، أو استيراد ، أو التعامل فى أى مبيد للآفات غير مسجل ، سواء بين الأفراد بعضهم البعض ، أم مع الوكالات التجارية .

.. والمقصود بتقسيم المبيدات فى هذا المجال هو كونه مبيداً عاما أو مقيداً فى الاستعمال . وهذا التحديد يجب أن يكون واضحاً من البداية قبل التسجيل ، مع ضرورة تقديم كافة التعليمات الخاصة بالتطبيق والتحذيرات والاحتياطات بما يفيد عدم حدوث ضرر جانبى فى البيئة فى حالة المبيد العام .

أما فى الحالة المقيدة ، فقد ينص على ضرورة قيام المتخصصين باستخدام المركب تحت ظروف مقيدة ، خوفاً من حدوث حالات تسمم حاد عن طريق الجلد أو الاستنشاق ، مما يستدعى إشرافاً دقيقاً وصارماً . ومن البداية نقول إننا فى مصر والدول النامية نتهاون كثيراً فى الحصول على

المعلومات الضرورية للمبيدات قبل التسجيل بحجة مرور المركب فى عدة مراحل من التقييم المعملى والحقلى قبل التوصية باستخدامه ، مما يسبب حوادث خطيرة ، لذلك نرى أنه لا يجب قبول أى مبيد للاختيار الأولى قبل استكمال كل المعلومات الخاصة بالتركيب الكيماوى والصفات الطبيعية والكيماوية ، وسلوكه فى البيئة ، وسميته على الثدييات بكل أنواعها ، والآفات المستهدفة ، والاحتياطات الواجب مراعاتها عند التطبيق ، وغير ذلك من العوامل .

ثانياً : بعض المسميات الخاصة بتسجيل المبيدات

١ – حادثة Accident

يقصد بها أى حادث عرضى غير متوقع يضر بالإنسان أو بيئته بسبب استخدام أو وجود مبيد معين .

٢ – المادة الفعالة Active ingredient

(أ) فى حالة المبيد Pesticide الذى ليس له دور كمنظم للنمو أو مسقط للأوراق أو مزيل للرطوبة يقصد بها المادة الفعالة التى تقتل أو تطرد أو تمنع نمو الآفة ، أو تقلل من الإصابة بالآفة .

(ب) فى حالة منظمات النمو النباتية Plant regulator يقصد بها المادة التى من خلال فعلها الفسيولوجى والبيوكيميائى تسرع أو تؤخر من معدل نمو أو نضج النبات .

(جـ) فى حالة مسقطات الأوراق Defoliants يقصد بها المادة الفعالة التى تستخدم للتخلص من المجموع الخضرى .

(د) فى حالة المواد المجففة Desiccants يقصد بها المادة التى تسرع من جفاف الأنسجة النباتية صناعيا .

٣ – الجرعة القاتلة النصفية الحادة عن طريق الجلد Acute dermal LD_{50} يقصد بها الجرعة الواحدة التى إذا استخدمت على الجلد معبراً عنها بالملليجرام/ كيلو جرام من وزن الجسم تسبب قتل ٥٠٪ من حيوانات التجارب تحت الظروف المحددة .

٤ – التركيز الحاد القاتل لنصف التعداد Acute LD_{50} هو تركيز المادة معبراً عنه بجزء فى المليون الذى يسبب قتل ٥٠٪ من حيوانات التجارب تحت الظروف المحددة للاختبار .

٥ – الجرعة القاتلة النصفية الحادة عن طريق الفم Acute oral LD_{50} تعنى الجرعة الواحدة التى تعطى عن طريق الفم لأى مادة معبراً عنها بالمللبجرام/ كجم من وزن الجسم ، والتى

تسبب قتل ٥٠٪ من الحيوانات المعاملة .

٦ - المركب الناتج من انهيار المبيدات Degradation product نتيجة لتحول المركب الأصلى بواسطة الوسائل الطبيعية الكيميائية أو الحيوية .

٧ - الانتشار Drift يعنى تحرك المبيد أثناء أو بعد المعاملة مباشرة بواسطة الهواء إلى مكان آخر غير مستهدف وصول المبيد إليه .

٨ - الفعالية Efficacy يعنى مقدرة المبيد عند التطبيق طبقاً للتعليمات الخاصة به على مكافحة أو قتل إو إحداث الفعل المطلوب منه على الآفة المستهدفة .

٩ - البيانات النهائية المطبوعة Final Printed labelling تعنى التعليمات والبيانات التى ستوضع على عبوة المبيد بوضوح تام ، خاصة الجزء الأمامى (واجهة العبوة ، وهو ما يعرف بال Front Panel) .

١٠ - الخطر Hazard يعنى الأثار الضارة التى قد تحدث من استخدام المبيد على الإنسان أو البيئة التى يعيش فيها .

١١ - المواد الخاملة Inert ingredient تعنى جميع المواد غير الفعالة فى مكافحة الآفات ، وإن كان لها بعض التأثير الطفيف ، مثل : المذيبات (الماء) ، والطعوم (سكر - نشا) ، والمواد الحاملة لمساحيق التعفير (مثل بودرة التلك) ، والمواد المبللة ، والناشرة ، والمستحلبة ، والحاملة الغازية فى الأيروسولات .

١٢ - التركيز القاتل لنصف حيوانات التجارب عن طريق الاستنشاق Inhalation LC_{50} يعبر عنه بالملليجرام لكل لتر هواء أو أجزاء لكل مليون جزء من الهواء .

١٣ - التسرب Leach يعنى العملية التى عن طريقها يتحرك المبيد المضاف إلى التربة مباشرة أو بطريقة غير مباشرة (التلوث) إلى الأعماق ، أو نتيجة لذوبان المركب وانتقاله فى طبقات التربة مع الماء .

١٤ - ناتج التمثيل Metabolite يعنى أى مادة تنتج فى داخل أو خارج الكائن الحى نتيجة لتحول المبيد بواسطة العمليات الحيوية أو غير الحيوية .

١٥ - التحرك الأفقى للمبيد فى التربة Move laterally in soils من مكان المعاملة الأصلى بواسطة الوسائل الطبيعية أو الكيميائية أو الحيوية .

١٦ - المادة المحدثة للطفرات Mutagenic تعنى مقدرة المادة أو مخلوط المواد على إحداث تغيرات فى الصفات الوراثية بالخلايا الجسمية أو الجرثومية فى الأجيال المتتابعة بعد المعاملة .

١٧ – التأثير الضار غير الملحوظ No discernible adverse effect طبقاً لمعايير الضرر التى يحددها قانون تداول المبيدات .

١٨ – الكائن الحى غير المستهدف مكافحته Non target organism ، بما فى ذلك الإنسان بمعايير القتل أو إحداث الضرر نتيجة لاستخدام المبيدات .

١٩ – إحداث الأورام Oncogenic تعنى مقدرة المادة أو المخلوط على تكوين الأورام فى الكائنا الحية التى يتعرض لها .

٢٠ – المعاملة خارج الأماكن التى يعيش فيها الإنسان Out door application ، وتعنى استخدام المبيد فى الخلاء خارج المبانى وبعيداً عنه .

٢١ – الآفة Pest تعنى أى حشرة أو نوع من القوارض ، أو النيماتودا ، او الفطريات ، أو الحشائش ، أو أى نوع من النباتات الأرضية أو المائية وغيرها من الحيوانات ، أو الفيروسات ، أو البكتيريا التى تضر بالإنسان وحيواناته الأليفة .

٢٢ – مبيد الآفات Pesticide يعنى أى مادة أو مخلوط من عدة مواد تستخدم لمنع أو طرد الآفة من الحقول المزروعة ، أو قتلها ، أو تقليل كفاءتها التناسلية ، وتشمل كذلك منظمات النمو النباتية ، ومسقطات الأوراق ، ومجففات الأنسجة النباتية .. وعندما يذكر هذا الاصطلاح دون أى مرادف يقصد به المادة الفعالة (كيميائية أو حيوية) ، أو الصورة المجهز عليها المبيد أو المنتج النهائى .. وفيما يلى أمثلة لأقسام المبيدات :

– السموم القاتلة للبرمائيات Amphibian ، والزواحف Reptiles ، والمواد الطاردة لهذه الآفات Repellents .

– المواد المضادة للميكروبات Anti microbial agents .

– المواد الجاذبة Attractants

– السموم القاتلة للطيور أو الطاردة Bird poisons and Repellents

– المبيدات الفطرية Fungicides

– مبيدات الحشائش Herbicides

– المبيدات الحشرية Insecticides

– السموم القاتلة للحيوانات اللافقارية أو الطاردة لها Invertebrate animal poisons & Repellents

- السموم القاتلة للثدييات أو الطاردة لها Mammal poisons and repellents

- المبيدات النيماتودية Nematicides

- مبيدات القوارض Rodenticides

- المواد المثبطة لنمو الكائنات الدنيئة Slimicides

والمواد التى تندرج تحت كل قسم من هذه الأقسام توضح خطورة أى مادة لا تستخدم بالأسلوب المناسب فى المكان المناسب على الإنسان وبيئته ، ومن ثم تعتبر سموماً .

٢٣ - الصورة المجهز عليها المبيد Pesticide Formulation تعنى المادة أو مخلوط المواد المحتوية على المركب الفعال والمواد الأخرى غير الفعالة فى المنتج النهائى .

٢٤ - المادة الحاملة للمبيد فى الأيروسولات Propellent ، وهى قد تكون غازية أو على صورة سائل متطاير .

٢٥ - تأثير دخول المبيد من موضع أو مكان استخدام المبيد Reentry .

٢٦ - المخلفات Residues تعنى كمية المادة الفعالة ونواتج تمثيلها وتكسيرها التى يمكن تقديرها فى النباتات ، أو التربة ، أو الماء ، أو أى من مكونات البيئة بما فيها الإنسان بعد استخدام المبيد .

٢٧ - التركيز تحت الحاد الموجود فى المواد الغذائيه المعاملة ، والذى يسبب قتل ٥٠٪ من حيوانات التجارب Sub acute dietary LC_{50} ، ويعبر عنه بالجزء فى المليون .

٢٨ - المادة المحدثة للتشوهات الخلقية Teratogenic تعنى المادة أو مخلوط المواد التى تحدث تغيرات فى وظائف الأعضاء ، أو تشوهات خلقية ، ولكنها غير وراثية فى أجنة الحيوانات التى تعرضت أمهاتها لهذه المواد .

٢٩ - السمية Toxicity تعنى التأثير الضار أو المعاكس الذى تحدثه أى مادة أو مخلوط من عدة مواد على الكائن الحى ، وتشمل :

(أ) التسمم الحاد Acute toxicity ، ويعنى المقدرة على إحداث التأثير الضار فى الكائن الحى بعد التعرض بفترة قصيرة ولمدة واحدة للمبيد .

(ب) التسمم تحت الحاد Sub acute toxicity يعنى التأثير الضار الذى يحدث فى الكائن الحى نتيجة لتكرار أو استمرار التعرض للمبيد لمدة أقل من نصف فترة حياة هذا الكائن .

(جـ) التسمم المزمن Chronic toxicity يعنى التأثير الضار الذى يحدثه المبيد فى الكائن الحى نتيجة

لتكرار أو استمرار التعرض لمدة أطول من نصف فترة حياة هذا الكائن على الأقل .

٣٠ – الاستخدام Use يعنى وسيلة تداول وتوزيع المبيد ، وكذلك سبل ووسائل تعرض الانسان والبيئة للمبيد ، ولا تشمل عمليات التجهيز ، والخلط ، والتحميل ، والإشراف ، وكذلك التخزين ، والعبوات ، وطرق التخلص من المبيد .

٣١ – التخفيف عند الاستعمال Use dilution بهدف الحصول على التركيز المناسب لتحقيق الهدف المطلوب من المبيد فى القضاء على الآفة ، دون الإضرار بالإنسان ، والحيوان ، والبيئة .

٣٢ – مجال الاستخدام Use pattern للمبيد ، ويشمل المعايير التالية :

الآفة المستهدفة – المحاصيل أو الحيوانات – مكان التطبيق – طريق التطبيق والمعدل وعدد مرات الاستخدام .

٣٣ – التطاير Valatility يعنى مقدرة المادة على التحول إلى الحالة الغازية أو البخارية ، دون أى تغيرات كيميائية .

متى يمكن اعتبار المركب الكيميائى مبيداً للآفات

(أ) تحديد الهدف من الاستخدام Intent of Use . فكما سبق القول .. فإن المبيد هو المادة التى تمنع حدوث الإصابة بالآفة أو تطردها بعيداً ، أو تقتلها .. الخ . ويتم الإعلان عن المبيدات عن طريق الملصقات التى توضع على العبوات ، موضحاً بها كافة البيانات عن المركب واستخداماته . وقد تكون مصحوبة بالنشرات الفنية أو الدعاية عن طريق الراديو والتليفزيون . وقد يتم الإعلان شفويا عن طريق ممثلى الشركات المنتجة للمبيد ، والموزعين وأصحاب سفن النقل . وقد يستعمل المركب كمبيد بعد إعادة تجهيزه أو تعبئته ، وقد تكون له استعمالات أخرى بخلاف مجال مكافحة الآفات .

(ب) تشمل المركبات التى لا تدخل فى نطاق مبيدات الآفات المواد المزيلة للرائحة Deodorizers والمواد المنظفة Cleaning agents ، ومواد التبييض Bleaching agents ، ومواد الطباعة ، ومواد البناء ، ومواد الصناعة والأسمدة ، وكذلك الكيميائيات الوسيطة .

ضرورة تسجيل المركب والحالات التى يجوز فيها الإعفاء من التسجيل

١ – لا يسمح لأى فرد أو مؤسسة داخل البلاد أن تقوم بالبيع بغرض الإتجار ، أو توزيع ، أو تصدير ، أو استيراد ، أو حتى تقديم عروض لأية جهة أخرى للمركب الذى لم يسبق تسجيله طبقاً للقوانين المعمول بها فى هذا المجال .

٢ ــ يمكن إعفاء المركب من شرط التسجيل هذا فى الحالات الآتية :

(أ) تبادل المركب بين شركتين أو مؤسستين مسجلتين بهدف إعادة تجهيزه ، أو تعبئته فى المؤسسة الثانية ، أو ليحل محل أحد منتجاتها .

(ب) المبيدات التى توزع لتجارب التقييم وليس للإتجار ، وهذه تخضع لقيود معينة .

(جـ) المبيدات المراد التخلص منها طبقاً للقيود المعمول بها فى البلاد .

(د) المبيدات التى تصدر للخارج طبقاً لمواصفات معينة يحددها المستورد .

(هـ) المبيدات المطلوبة فى حالات الطوارىء غير العادية .

(و) الأدوية الجديدة إذا سمحت بذلك الجهات المعنية بصحة الإنسان .

والغرض من التسجيل إما أن يكون لتسجيل مركب جديد ، أو تعديل تسجيل قديم ، أو إضافة أهداف جديدة لنفس المركب ، وعادة ما يكون لصورة واحدة Formulation فقط للمركب الواحد . وأى صورة أخرى تتطلب تسجيلاً جديداً . ويجب أن تكون البيانات شاملة ومدعمة بالوثائق العلمية الرسمية الموثقة فى بلد المنشأ ، وتدعم بأية شهادات عن تسجيلات أخرى لنفس المادة فى أى من البلاد المتقدمة .. ويمكن إيجاز البيانات المطلوبة فى حالة التسجيل الجديد فيما يلى :

(أ) صورة طبق الأصل للملصق الذى سيوضع على العبوة (المنتج النهائى) ، أو ما يعرف بالـ Complete labelling

(ب) كل البيانات الخاصة بالشركة المنتجة أو الوكالة المتقدمة للتسجيل .

(جـ) كل البيانات والنتائج التى تؤيد صلاحية المركب للاستخدام فى المجال المراد تسجيله عليه من حيث الفاعلية على الآفات ، وعدم حدوث أضرار خطيرة على الإنسان وحيواناته الأليفة وبيئته بشمول أكبر .

(د) البيانات الخاصة عن المركب المراد تسجيله من حيث التركيب الكيميائى ، والاسم التجارى ، والعام ، والكيميائى ، والنسبة المئوية بالوزن للمواد الداخلة فى المنتج النهائى . وكل هذا يوضع فى استمارات خاصة لهذا الغرض توضح كفاءة المادة الفعالة وحدها ضد الآفات المستهدفة ، والدور الذى تلعبه المواد الإضافية الأخرى فى المستحضر النهائى على كفاءة المادة الفعالة .

(هـ) يجب التحديد القاطع لاستخدامات المركب من حيث كونه متعدد الأغراض ، أو مقيد الاستخدام لآفة بطريقة محددة Restricted use .

(و) رقم تسجيل المركب فى وكالة حماية البيئة Environmental Protection Agency (EPA) ، والتقرير الموجود فى هذه الوكالة عن المركب من حيث خواص المركب ، وفعاليته ، وأمان Safety المنتج النهائى ، علاوة على المادة الفعالة .

(ز) البيانات الخاصة بمخلفات المبيدات فى المحاصيل المختلفة ، والحد المسموح بوجوده دون إحداث ضرر على المستهلك ، سواء أكان حيواناً ، أم إنساناً ، وهو ما يعرف بالـ Residue level and tolerance

ثالثاً : البيانات المطلوبة لتسجيل المبيد Data requirements for registration

تتضمن مراحل تسجيل المبيد الكيميائى الجديد ، سواء أكان سيستخدم على محاصيل غذائية ، أم غير غذائية مجموعة من الاعتبارات ، مما يستلزم التقدم بالبيانات الضرورية واللازمة للتسجيل . ونذكر منها :

١ ـــ صفات المبيد الكيميائية Product chemistry
٢ ـــ كيمياء المركب فى البيئة Environmental chemistry
٣ ـــ اختبار الكفاءة أو الفعالية Efficacy testing
٤ ـــ مقدار التحمل للفعل السام Tolerance
٥ ـــ بيانات غلاف العبوة Labelling requirements

ويجب أن تدون جميع العناصر السابقة على غلاف عبوة المستحضر النهائى .. وتوضح البيانات الموجودة على بطاقة كل ما يتعلق باستخدام المنتج ، واحتمالات الضرر الممكنة على الكائنات غير المستهدفة بما فيها الإنسان والحيوان . وسوف نشير لهذه المتطلبات بشىء من التفصيل فيما يلى :

١ ـــ الصفات الكيميائية للمبيد Product chemistry

تهدف هذه البيانات إلى معرفة كل شىء عن كيمياء المركب ، وذلك بغرض الإلمام الكامل بخصائص المادة الفعالة ، وكذا جميع المكونات الكيميائية الداخلة فى المستحضر النهائى ، وذلك لاحتواء المستحضر على مواد مساعدة وشوائب قد يكون لها تأثير سام معنوى . ويظهر جدول (٢ ـــ ١) جميع البيانات المطلوبة فى هذا الخصوص .

٢ ـــ كيمياء المبيد فى البيئة Environmental chemistry

تعتبر كيمياء المبيد فى البيئة الموجود فيها من أهم عناصر تسجيل المبيد . ويظهر جدول (٢ ـــ٢) أهم البيانات المطلوبة التى تهدف إلى تحديد أو تخمين مدى احتمال تراكم المبيد أو إحدى ممثلاته فى الغذاء عن طريق النظم الميكانيكية بشكل أكثر من التلوث المباشر للمحاصيل الغذائية ، وعلى سبيل المثال .. قد يحدث تسرب للمبيد القابل للذوبان فى الماء خلال التربة ويصل إلى الماء الأرضى الصالح للشرب ، وهناك احتمال امتصاص متبقيات المبيد الموجودة على حبيبات التربة بواسطة المحاصيل المزروعة فى المواسم المتعاقبة ، مما يؤدى إلى وجود متبقيات غير متوقعة قد تحدث أضراراً للمستهلك .

جدول (٢ - ١) : البيانات المطلوبة للصفات الكيميائية للمبيد بغرض التسجيل .

المستحضر التجارى	المادة الفعالة
التركيب	التطابق
نقاوة المادة الخاملة	كيفية تقدير النقاوة
كيفية تصنيع المستحضر	كيفية التصنيع
ثباته أثناء التخزين	الشوائب وحدود وجودها
الصفات الطبيعية	الصفات الطبيعية
الصفات الكيميائية	الصفات الكيميائية
كيفية تقدير كمية المادة الفعالة	ثباته أثناء التخزين

جدول (٢ - ٢) : أهم البيانات المطلوبة للحكم على كيمياء المبيد فى البيئة .

التحلل المائى
التحلل الضوئى
التطاير
حركة المبيد فى التربة
تسرب المبيد فى التربة
ادمصاص المبيد على التربة
امتصاص المبيد بواسطة النبات
متبقيات المبيد فى الماء
التأثير على الكائنات الدقيقة فى التربة
التأثير على الطين النشط
الثبات الحقلى
الثبات فى الماء
الثبات فى التربة
الثبات فى نظام بيئى نموذجى

ويوضح الجدول السابق البيانات المطلوبةالتى تحدد مصير المبيد فى البيئة ، مما يلقى الضوء عن مدى وسهولة التحلل المائى والضوئى للمبيد ، ومدى تمثيل المبيد ، ومدى سمية ممثلاته . ومن

الضرورى تقديم البيانات الخاصة بالتأثيرات الجانبية غير المرغوبة على بعض الكائنات الحية الدقيقة فى التربة ، وأيضاً على الميكروبات التى تنشط التربة وهى غير مستهدفة فى مجال مكافحة الآفات الضارة .

وتستخدم المواد المشععة Radio- labeled materials فى معظم التجارب التى تجرى بغرض دراسة مصير وسلوك بقايا المبيدات فى البيئة . ويمكن تقدير معدل اختفاء المركب الأصلى ، ومدى ارتباط متبقياته ، وإمكانية تسربه على صورته الأصلية أو نواتج تمثيله فى التربة ، وذلك باستخدام الطرق القياسية المتعارف عليها دوليًّا . كما يمكن تقدير مدى تراكم المبيد فى السلسلة الغذائية باستخدام نظام بيئى قياسى . وتفيد هذه الاختبارات فى معرفة ثبات وحركة المبيد ونواتج تمثيله . وتؤخذ هذه البيانات فى الاعتبار عند تقدير مدى الأضرار البيئية الناتجة عن استخدام المركب عند إبتداء وقبل السماح بتداوله .

(أ) تقييم الضرر على الحياة البرية والكائنات المائية

Hazard evaluation - wildlife and aquatic organisms

تنحصر دراسة مخاطر المبيدات على تقييم ضررها على الحياة البرية والأسماك .. ويوضح جدول(٢ — ٣) أهم الاختبارات التى تجرى على المبيدات المستخدمة فى مجال الزراعة ، والمطلوب تقديم نتائجها ضمن البيانات اللازمة للتسجيل .

جدول (٢ - ٣) : تقييم الأضرار على الحيوانات البرية والكائنات المائية .

اختبارات الطيور

التسمم الحاد الفمى (لنوع واحد)
التسمم تحت الحاد الغذائى (لنوعين)
التكاثر (لنوعين)
الاختبار الحقلى

الكائنات المائية

تقدير قيمة الجرعة التى تسبب موت الحيوانات اللافقارية بنسبة ٥٠٪
تقدير قيمة الجرعة التى تسبب موت نوعين من الأسماك بنسبة ٥٠٪
أى اختبارات أخرى للكائنات المائية إذا كان تعرضها للمبيد ممكناً

وتختص اختبارات الطيور Avian testing على دراسة التأثيرات الحادة وتحت الحادة ، ودراسات التكاثر لنوعين من الطيور أحدهما مائى – وهو Mallard duck – والآخر أرضى – وهو طائر Bob white quail . وإذا أوضحت نتائج هذه الاختبارات قدرة الطيور على تحمل سمية المادة تحت الاختبار وعدم تأثيرها على التكاثر ، يلزم إجراء الاختبارات الحقلية .

كما تقدر أضرار المبيد على الكائنات المائية باختباره ضد حيوان لافقرى يعيش فى المياه العذبة ، وهو Daphina maqna ، وكذا نوعين من أسماك المياه العذبة أحدهما يعيش فى المياه الباردة ، وهو سمك السلمون Rain bow trout ، والآخر يعيش فى المياه الدافئة BLuegill sunfish . وإذا كان المبيد يستخدم لأغراض مائية ، أو أن هناك احتمالاً لحدوث تلوث للأسماك على المدى الطويل ، فإنه من الضرورى إجراء اختبارات التسمم المزمن عليها . كما أن أى تأثير مباشر أو غير مباشر للمياه المالحة يؤدى إلى إجراء بعض الاختبارات الإضافية على الكائنات البحرية .

(ب) تمثيل المبيدات — Metabolism of pesticides

يوضح جدول (٢ ـــ ٤) أهم البيانات الخاصة بتمثيل المبيد فى الكائنات المختلفة .

جدول (٢ - ٤) : دراسات تمثيل المبيد المطلوبة للتسجيل .

الميكروبات

تقدير الممثلات فى الميكروبات الهوائية

تقدير الممثلات فى الميكروبات اللاهوائية

السمك

قدرة المبيد على التراكم

تعريف الممثلات

الجرذان

الفئران

الكلاب

البقر

ويستخدم إذا كان المحصول أو المنتج الغذائى يقدم كغذاء للماشية

النبات

مقارنتة بالتمثيل فى الثدييات

الغرض

ارتباطه بدراسات التوكسيكولوجى

مرشد لدراسات كيمياء المتبقيات

وهذه البيانات تساعد فى الإجابة على التساؤلات الآتية :

(أ) كيف يتم تمثيل المركب بفعل الكائنات الحية فى التربة ؟ وماهو تركيب الممثلات الناتجة ؟

(ب) هل يتراكم المبيد فى الأسماك ؟ وهل يتراكم كمركب أصلى أو كمنتج تمثيلى ؟

(جـ) هل يتم تمثيل المركب بواسطة الثدييات ؟ وهذا السؤال فى منتهى الأهمية فى مجال الدراسات التوكسيكولوجية .. وتعتبر حيوانات التجارب هى الأداة والوسيلة لمعرفة التأثير السام ، وإمكانية تمثيل المركب فى الإنسان . وتعتبر دراسات التمثيل فى الحيوانات ذات أهمية خاصة ، حيث يقدم المحصول المعامل بالمبيد أحياناً فى الأعلاف . فمثلاً .. تتغذى المواشى على بذور القطن المعامل .. ومن المحتمل وجود المبيد فى اللحم واللبن إذا كان الغذاء يحتوى على متبقيات . ولو ضئيلة من المبيد . وهنا نتمثل أهمية التساؤل عن مدى وجود المبيد كمركب أصلى أو ناتج تمثيل ، وكذا حدود التركيزات المحتمل تواجدها .

(د) كيف يمكن للنباتات المستهدفة تمثيل المبيد ؟ وهذا السؤال تكمن أهميته إذا أخذ فى الاعتبار أن الدراسات التوكسيكولوجية على حيوانات التجارب فى المعمل تعطى تصوراً عن مدى تعرض الإنسان لمتبقيات المبيد الموجودة فى الغذاء الملوث . والوسيلة المقننة لذلك هى إضافة المبيد مباشرة مع غذاء حيوانات التجارب . وهذه الوسيلة التجريبية ذات فائدة كبيرة خاصة إذا كانت نواتج تمثيل المبيد فى النبات مطابقة لما هو موجود فى الثدييات . وفى حالة ظهور نواتج تمثيل فى النبات مختلفة عن الحيوان الثديبى يلزم إجراء دراسات خاصة فى التغذية على نواتج تمثيل النبات .

وأخيراً .. تساعد دراسات التمثيل فى فهم المشاهدات المتعلقة بالسمية ، وتقدير مدى الحاجة لدراسة تأثير نواتج التمثيل فى هذا الخصوص .

(جـ) تقييم الضرر على الإنسان وحيواناته المستأنسة
Hazard evaluation - humans & domestic animals

يوضح جدول (٢ — ٥) عناصر الدراسات التكسيكولوجية النموذجية التى يلزم إجراؤها على أى مبيد حديث تمهيداً لتسجيله وهى تساعد فى تصميم البرنامج التكسيكولوجى .

ويمكن من الجدول ملاحظة أن بعض هذه الاختبارات تجرى على المادة الفعالة Active ingredient ، والبعض الآخر على المستحضر التجارى Commercial formulation . وتجرى اختبارات أولية على المركب النهائى تهتم بدراسة التأثير الحاد (أى التعريض مرة واحدة للمادة المختبرة) . وهى تلقى الضوء عن مدى الضرر الذى يحدث من جراء تعرض الأشخاص القائمين بتصنيع أو نقل أو معاملة المستحضر التجارى للمبيد . وبنفس الكيفية تجرى اختبارات التأثير الحاد على المادة الفعالة ، وذلك

جدول (٢ - ٥) : البيانات الخاصة بتقييم الضرر على الانسان وحيواناته المستأنسة .

المستحضر التجارى	المادة الفعالة
التسمم الحاد الفمى	التسمم الحاد الفمى
التسمم الحاد الجلدى	التسمم الحاد الجلدى
التسمم الحاد التنفسى	التسمم الحاد التنفسى
تهيج العين	التسمم العصبى الحاد المتأخر
تهيج الجلد	التسمم الفمى تحت المزمن
حساسية الجلد	التسمم الجلدى تحت المزمن
	التسمم التنفسى تحت المزمن
	التغذية المزمنة
	الأورام الوراثية
	المسخ الخلقى
	التكاثر
	إحداث الطفرات

لمعرفة إمكانية التعرض للأضرار بالنسبة للقائمين بتصنيع المادة الفعالة ، أو تجهيز المستحضر التجارى منها .

وتتناول الدراسات التكسيكولوجية تحت المزمنة معرفة الضرر الذى يحدث عند تعريض الحيوان التجريبى باستمرار للمادة المختبرة خلال مدة زمنية أقل من فترة حياته ، وتفيد فى تحديد مدى الضرر الذى يحدث من تعرض الأفراد خلال فترة طويلة للمبيد ! أى أثناء التطبيق أو التصنيع . ويعتمد اختيار أسلوب وطريقة التعريض (فمى — جلدى — استنشاق) على مدى التعرض الحقيقى للإنسان .

وتهتم الدراسات ذات المدى الطويل بالتغذية المزمنة فى القوارض ودراسات علم الأورام الوراثية Oncogenicity ، والتى تتم على نوعين من القوارض خلال فترة حياة الحيوان . كما تجرى دراسات التشوه أو المسخ الخلقى الوراثى Teratogenicty على حيوانين ، أحدهما قارض والآخر غير قارض . ويجرى هذا الاختبار بمعاملة الأنثى خلال فترة الحمل لتقييم مدى تشوه النسل الناتج كما تجرى دراسات على الجرذان Rats لتقدير التأثير على القدرة التناسلية ، حيث تعامل المادة المختبرة فى غذاء الآباء قبل التزاوج ، وللإناث خلال الحمل ، وكذا خلال فترة رعايتها للأبناء ، وبعد ذلك يتعرض النسل الناتج إلى نفس الغذاء المعامل حتى تمام نضج الأبناء ، ثم يترك هذا النسل للتزاوج ، وتكرر

هذه الدورة مع استمرار التعريض لمدة ٢ ـــ ٣ أجيال .

وقد ظهرت فى السنوات الأخيرة الاختبارات التى تجرى لتقدير التأثير أو الاقتدار الطفرى Mutagenic potential للمبيدات . كما يجرى كثير من تجارب التقييم على المدى القصير ضد الميكروبات النامية على بيئة صناعية ، وضد أنسجة الحيوانات الثديية المزروعة لتوضيح مدى تأثير التداخل المباشر ، أو مدى التأثير على المادة الوراثية . وتظهر هذه الدراسات قدرة المبيد على إحداث طفرات ضارة فى جينات الإنسان ، كما توضح القيمة الكبيرة فى التنبؤ بمدى حدوث الأورام الوراثية ، والتى تفيد فى معرفة القدرة على إحداث السرطان على المدى القصير . وسوف نعود مرة ثانية لمناقشة اختبارات السمية المزمنة عند الحديث عن أمان المبيدات .

٣ ـــ اختبارات الكفاءة Efficacy testing

صممت وكالة حماية البيئة الأمريكية (EPA) بعض الاختبارات التى يلزم إجراؤها لتحديد مدى كفاءة المركب الجديد بيولوجيا . وتعتبر هذه الدراسات هامة جدا فى تحديد مدى صلاحية المبيد .. ويوضح جدول (٢ ـــ ٦) أهم هذه الدراسات المطلوب تقديم نتائجها عند تسجيل المركب قبل السماح بتداوله واستخدامه فى مجال مكافحة الآفات .

جدول (٢ – ٦) : أهم بيانات دراسات اختبار الكفاءة البيولوجية .

تحديد مجال الاستخدام
معدل الاستخدام
مرات ووقت المعاملة
طريقة المعاملة
أهمية الصنف والنضج والوسائل الزراعية
الحدود المناخية والجغرافية

دليل الكفاءة
الآفة المستهدفة
المحصول
الأثر الضار على النبات : للمبيد منفرداً ، أو مع غيره من المواد

٤ ـــ مقدرة وتحمل المبيد Tolerance

عند استخدام مبيد كيميائى على محصول غذائى يجب أن توضح حدود أمان متبقياته على هذا

المحصول الغذائى ، مع ضرورة افتراض أن المنتج الغذائى يحتوى على متبقيات المبيد أو نواتج تمثيله . ولهذا السبب لايصرح بالتسويق للمحاصيل المعاملة إلا إذا كانت المتبقيات فى حدود المسموح (الأمان) . ويوضح جدول (٢ ــ ٧) عناصر أمان المبيد ، وهى تتضمن دراسات التغذية المزمنة على حيوانات التجارب ، والتقدير الكمى لمتبقيات المبيد أو نواتج تمثيله فى المحصول الغذائى المعامل أو مشتقاته الغذائية . وإذا تم تداول المنتج الزراعى مباشرة أو بعد تصنيعة كغذاء لأى حيوان مزرعى ، مثل الماشية ، فإنه من الضرورى تقدير متبقيات المبيد وحدود أمانه فى اللحم واللبن .

جدول (٢ - ٧) : المعلومات الأساسية المطلوبة لمعرفة أمان المبيدات الكيميائية والقدرة على تحمل الضرر .

المعلومات المطلوبة	الوسيلة أو المصدر
تعريف المتبقيات	تجارب تحلل وتمثيل المبيدات المشعة
التقدير الكمى للمتبقيات	التحليل الكيميائى للمنتجات الغذائية المعاملة
التقيم التكسيكولوجى	أ ــ تجارب معملية بتغذية حيوانات التجارب
	ب ــ تقيم الضرر على الإنسان باستخدام :
	عوامل الأمان
	التحليل الغذائى

ويمكن حساب تأثير الحد الأقصى النظرى للمتبقى Theoretical maximum residue (TMRC) contribution ، وذلك بتحليل متبقيات المبيد فى الغذاء مع تقدير الكمية من الغذاء اللازمة للفرد ، ثم تقارن هذه الكمية مع نتائج دراسات مستويات الغذاء لحيوانات التجربة ، والتى تسبب تأثيرات غير واضحة Nò observable effect . وتضبط أو تصحح مستويات الأمان أو التحمل المفترضة Presumed safe level الناتجة من الداراسات على الحيوانات التجريبية بواسطة عامل الأمان Safety factor ، ومنه تقدر الجرعة اليومية المأخوذة ، والتى يسمح للإنسان بتناولها وقبولها Acceptable daily intake (ADI) ويعتمد القرار التنظيمى لحد الأمان المسموح به على قيمة ADI المستخرجة من دراسات تغذية حيوانات التجارب ، بالمقارنة بقيمة (TMRC) التى يمكن الحصول عليها من دراسات تحليل المتبقيات .

وتبنى جميع دراسات مستوى الأمان على المتبقيات ، مثل إلقاء الضوء على تأثير المتبقيات على نوعية المنتج الغذائى ومدى قبوله أو تذوقه . ولمعرفة وجود تأثير عكسى للمبيد على مستوى التذوق يجب إجراء دراسات فى جميع مراحل التصنيع الغذائى ، أو عمل دراسات على أى صفات أخرى للمنتج الغذائى . فمثلاً .. يجرى العديد من العمليات على زيت بذرة القطن حتى يصبح غذاءً صالحاً للإنسان لايحمل أى صفات غير مرغوبة ، كما أن بواقى البذور الناتجة من عمليات التصنيع الخاصة بالزيت تستخدم كغذاء بروتينى للمواشى والدواجن ، وفى هذه الحالة يجب تقدير مستوى المتبقيات

فى العلف ، بالإضافة إلى درجة قبول وتذوق الحيوانات للغذاء . كما أنه من الضرورى قياس المتبقيات وحد الأمان الفرضى Propose tolerance للمبيد فى اللحم واللبن والبيض ، وكذا معرفة تأثير المتبقيات على مذاق البيض ، ومظهره ، وسمك طبقة القشرة فى البيضة .

وتختلف عناصر اختبار مدى قبول المنتج الغذائى من محصول غذائى لآخر ، وعلى ذلك يمكن تصور مدى تأثير متبقيات المبيدات الفطرية على القمح ، والتى تؤدى إلى إهدار كميات كبيرة من الدقيق لعدم صلاحيتها فى صناعة الخبز ، نظراً لسميتها على الخميرة Yeast .

(أ) عناصر اختبار المتبقيات **Elements of residue testing**

يمثل قياس متبقيات المبيد فى المنتج الغذائى أكبر خطوة فى عملية تقدير الحد الآمن للمبيد . ويعبر جدول (٢ ــ ٨) عن أهم عناصر هذا الاختبار . ويجب توضيح مصير المبيد فى المحصول الغذائى وعلاقته بالزمن لإلقاء الضوء على محاذير المتبقيات المباشرة . كما يجب تتبع مصير نواتج التمثيل إذا دعت الحاجة لذلك ، مع إجراء الدراسات الخاصة بها .

جدول (٢ – ٨) : أهم بيانات الدراسات المتعلقة بكيمياء المتبقيات الخاصة بالمبيد تحت التسجيل .

*** طريقة التحليل على المنتج الغذائى**

مباشرة : عند معاملة المنتج الغذائى

غير مباشرة : المتبقى الناتج من التغذية على منتجات الحيوان

***الاختبارات الحقلية :**

أ ــ معدل الاستخدام

ب ــ تكرار المعاملة

*** تحديد معدل انخفاض المتبقى**

*** تقدير أقصى متبق ممكن تواجده**

*** تحديد فترة ماقبل الحصاد**

يجب أن تخطط التجارب الحقلية لدراسة المتبقيات ، بحيث تجرى معاملة المبيد بالمعدل الموصى به فى معاملات متعددة تتناول تأثير أكبر عدد ممكن من مرات الرش . وتؤخذ عينات متجانسة وممثلة من المحصول بإعداد وعلى فترات كافية ، بحيث تمثل مدى كاملاً من الظروف البيئية المختلفة . ويفيد تحليل عينات من المحصول وتقدير المخلفات فى تحديد فترة ما قبل الحصاد ، وهى تمثل أدنى فترة من الزمن يجب أن تمر بعد المعاملة الأخيرة بالمبيد ، بحيث تكون عندها المتبقيات بأقل مستويات الأمان

وقت الحصاد . وفى هذه الحالة يجب أن يكتب على غلاف العبوة العبارة التالية : « يجب عدم جمع المحصول قبل مرور .... يوم من المعاملة » . ويلزم تحديد متبقى المبيد باستخدام طريقة التحليل الدقيقة والمتخصصة ، بحيث يمكن قياس مستوى المبتقى إلى أقل من جزء واحد فى المليون . كما يلزم فصل المنتجات الطبيعية القابلة للإستخراج من المواد النباتية وأنسجة الحيوان واللبن ، حتى يمكن تحليل متبقيات المبيدات وبدقة كاملة .

(ب) أمثلة لتقييم حدود التحمل أو الأمان المفترضة

Examples of evaluation of proposed tolerance

من المفيد اختيار مثال متخصص لفهم خطوات تقييم حدود الأمان لمبيد حديث تجرى معاملته على البطاطس لمكافحة آفة حشرية ما . ونفترض هنا أن الدراسات الخاصة بالمتبقيات ، والتى تتضمن تحليل البطاطس بعد المعاملة الحقلية بالمبيد توضح أن أقصى متبق ناتج من ابتخدام المبيد هو جزء واحد فى المليون . كما يفترض أن هذا المستوى جزء واحد فى المليون يتساوى مع مستوى الأمان الذى يمثل متبقى المبيد الناتج بعد المعاملات الزراعية الجيدة (جزء واحد فى المليون = ١ ملليجرام من متبقى المبيد/كيلوجرام من البطاطس) . ومن المعروف أن البطاطس تمثل ٧٪ من الغذاء النموذجى للشعب الأمريكى . كما أن متوسط وزن الفرد العادى يساوى ٦٠ كيلوجراماً ، ويستهلك حوالى ١,٥ كجم من الغذاء يوميًّا ، أى أن أقصى مستوى نظرى لتناول متبقى المبيد الموجود بالبطاطس يمكن أن يمثل على النحو التالى :

١ملليجم/ كجم	× ٠,٠٧	× ١,٥ كجم/ يوميا	= ٠,١٠٥ ملليجم/ يوميا
مستوى المتبقى فى البطاطس	نسبة تناول البطاطس يوميا	معدل الغذاء اليومى	أقصى مستوى نظرى لتناول متبقى المبيد

توضح هذه الحسابات السابقة الحد الأعلى لمتبقى المبيد Upper limit of pesticide residue الذى يمكن أن يتناولة الشخص يوميا .

ولاستكمال تقييم الحد الآمن للمبيد ، فإنه من الأهمية بمكان معرفة مستوى متبقى المبيد الذى يمكن اعتباره آمنا فى غذاء الإنسان ، مع افتراض أن المستوى المؤثر غير الملاحظ No observable effect level (NOEL) فى التغذية المزمنةحوالى ٢ جزءاً من المبيد لكل مليون جزء من الغذاء ، وأن الفأر هو الحيوان التجريبى . وبالنسبة للفأر فمن المعروف أن ٢٠ جزءاً فى المليون مع الغذاء تساوى ١ ملليجرام من المبيد/ كجم من وزن الجسم/ يوميا . وعند حساب كمية المبيد الممكن قبولها يوميا (ADI) للإنسان ، تلزم المعاملة بحوالى ١٠٠ ضعف عامل الأمان إلى قيمة (NOEL) ، وذلك فى دراسة التغذية خلال فترة حياة الحيوان . ويمكن حساب عامل الأمان بقياس الاختلافات فى الحساسية بين الأفراد وبين النوع . فعند المعاملة بقيمة عامل الأمان لمستوى ١ ملليجرام/كجم/ يوميًّا للفأر يمكن حساب (ADI) للإنسان ، وهو عبارة عن ٠,٠١ ملليجرام/كجم/يوميًّا ، ويصل أقصى مستوى يتعرض له شخص وزنه حوالى ٦٠ كيلوجراماً حوالى ٠,٦ ملليجرام/مبيد/يوميًّا .

وإذا كانت البطاطس تتضمن نظريا ٠,١٠٥ ملليجرام/ يوميًا ، بالمقارنة بأقصى كمية من المبيد يمكن أن يتعرض لها الإنسان يوميًا ، وهى ٠,٦٠ ملليجرام/ يوميًا ، فإن المبيد المستخدم يمكن قبوله .

يجب أن يؤخذ فى الاعتبار عند تطبيق المثال السابق احتمال استخدام المبيد على محاصيل أخرى خلاف البطاطس . ولذا تلزم معرفة حدود الأمان ، وتكرار تقييم عمليات حدود الأمان لكل محصول يحتمل تواجد متبقيات المبيد به . ونفترض نظريًا أن المبيد المستخدم فى مثالنا السابق سوف يكرر استخدامه على القطن وبعض أصناف الخضروات ، مثل فول الصويا . ومن المعروف أن بذور القطن تقدم كغذاء للمواشى والدواجن ، ولذا تجب معرفة متبقياته فى اللحم واللبن والبيض الناتج من الدواجن .

ويوضح جدول (٢ — ٩) تفاصيل تحليل المتبقيات المقترحة عند استخدام المبيد على محاصيل متعددة . وتجب ملاحظة أن التراكم اليومى لمتبقيات المبيد الممكن تناوله ، والناتجة من جميع الاستخدامات المفترضة للمنتج الغذائى هو ٠,٢٢٢ ملليجرام/ يوميا ، وأن تحليل نتائج السمية تؤكد أن أقصى كمية مسموح بقبولها يوميا ، هى ٠,٦ ملليجرام يوميا ، وعليه فإن جميع حدود الأمان المفترضة يمكن قبولها ، كما يمكن استخدام المبيد لجميع المحاصيل المقترحة ، طالما أن خطوات التسجيل تم تخطيها بنجاح .

جدول (٢ - ٩) تفاصيل تحليل المتبقيات المقترحة عند إستخدام المبيد على محاصيل متعددة

المنتج الغذائى	نسبته فى الغذاء (٪)	معدل تناوله يومياً (جم)	الحد الآمن (جزء فى المليون)	معدل التعرض للمتبقيات فى الغذاء اليومى (مللجم)	معدل تناوله (مللجم)
البطاطس	٠,٧	١٠٥,٠	١,٠	٠,١٠٥	٠,١٠٥
زيت بذرة القطن	٢,٢٩	٣٤,٤	٠,٥	٠,٠١٧	٠,١٢٢
اللحم والدواجن	١١,٤٧	١٧٢,٠	٠,٠٥	٠,٠٠٩	٠,١٥١
القنبيط — الكرنب — الخس — الذرة	٣,٦١	٥٤,١٥	١,٠	٠,٠٥٤	٠,٢٠٥
البيض	٣,٠٠	٤٥,٠	٠,٠٥	٠,٠٠٢	٠,٢٠٧
فول الصويا — الفول السودانى	١,٠٠	١٥,٠	١,٠	٠,٠١٥	٠,٢٢٢

٥ ــ بيانات غلاف العبوة Labelling requirements

تخضع هذه البيانات للقوانين المحددة للتسجيل والتعامل فى المبيدات ، وتتضمن الآتى :

ــ الاسم التجارى والكيميائى والشائع إذا وجد .

ــ اسم وعنوان الشركة المنتجة والمسجل باسمها المركب .

ــ المحتويات الصافية فى المنتج النهائى (وزن/ وزن) . ويجب أن يكون مجموعها ١٠٠٪ .

ــ رقم تسجيل المركب .

ــ رقم الإنتاج فى الشركة المنتجة .

ــ مواصفات المادة الفعالة .

ــ علامات وبيانات التحذير ، والاحتياطات عند التطبيق الميدانى .

ــ التعليمات الخاصة بكيفية الاستخدام .

ــ اتجاهات استخدام المركب (عامة أو مقيدة) .

وهذه البيانات يجب أن تذكر بطريقة واضحة وظاهرة ، وتكتب بحروف كبيرة . ويفيد استخدام الألوان المختلفة ، خاصة مع علامات التحذير والخطر ، كما تكتب بلغة البلد التى يستخدم فيها المبيد . ويجب أن تلصق الورقة المحتوية على البيانات فى مكان الصدارة من العبوة . ويستحسن أن توضع كذلك على وسائل النقل والمخازن الثابتة والمتحركة . وهناك عقوبات صارمة قد تصل لحد إيقاف التسجيل والتصريح باستخدام المركب إذا كانت البيانات الموجودة مضللة ، أو موجودة بصورة غير لائقة متعمدة . وفى حالة عدم وجود اسم شائع للمركب يكتفى بالاسم الكيميائى والتجارى فى حالة الموافقة عليهما ، ولايصح أن يكتب أن نسبة أى محتوى فى المنتج النهائى تتراوح بين كذا وكذا (٢٢ ــ ٢٥٪ مثلاً) ، بل تكون محددة برقم ونسبة واحدة فقط . وقد تكون وزن/ وزن/ أو وزن/ حجم ، والأولى أفضل . وفى حالة المركبات التى تتدهور بعد فترة معينة من التخزين ، ويتغير تركيبها الكيميائى (تكوين المشابهات ..) يجب أن يكتب على العبوة عبارة « لاتباع أو تستعمل بعد اليوم كذا من من شهر كذا سنة كذا »وفى بعض الأحوال يتطلب الأمر كتابة بعض المعلومات المختصرة عن المواد الخاملة الموجودة فى التحضير .

والعلامات التحذيرية والاحتياطات لها أساس متعارف عليه بناء على الدراسات الخاصة بالسمية والخطر على الأطفال والبيئة . وهذه تقسم إلى قسمين : الأولى توضع فى واجهة العبوة ، بحيث تكون ظاهرة . والثانية توضع فى أى مكان آخر . والعلامات التى توضع فى الواجهة تتوقف على

درجة السمية Toxicity category ، كما هو واضح فى الجدول التالى تبعا لمعايير الضرر عن طريق الفم Ural أو الإستنشاق Inhalation ، أو الجلد Dermal ، أو التأثير على العين وحساسية الجلد .. وهناك ثلاثة أنواع من العلامات والتحذيرات كما يلى :

(أ) كلمة واحدة تحذر من الضرر الذى يحدثه المركب على الإنسان البالغ ، وهى تختلف باختلاف معيار التسمم ودرجته Toxicity category جدول (٢ — ١٠) .

ففى الدرجة الأولى تكتب كلمة خطر Danger ، وكذلك كلمة سم Poison .

وفى الدرجة الثانية تكتب كلمة تحذير Warning مع جميع المبيدات .

وفى الدرجتين الثالثة والرابعة من التسمم تكتب كلمة احتراس Caution .

(ب) تحذيرات للأطفال ، حيث يجب أن تكتب على واجهة جميع المبيدات وبدون استثناء يجب أن يوضع بعيداً عن متناول الأطفال Keep out of reach of children .

(جـ) التعليمات الخاصة عند التطبيق العملى ، خاصة فى حالة المركبات ذات الدرجة الأولى من السمية . يجب أن توضع على واجهة العبوة ، وهى تشمل الإسعافات الأولية وغيرها من البيانات . وهذه قد يسمح بوضعها فى مكان آخر خلاف الواجهة ، وبشرط أن توضع علامة ملاصقة لكلمة سم Poison ، مثل : انظر خلفـه

جدول (٢ - ١٠) : مقاييس الضرر ودرجة السمية للمبيد .

مقياس الضرر	درجات السمية: الأولى	الثانية	الثالثة	الرابعة
الجرعة النصفية القاتلة بالفم	٥٠ ملليجرام أو أكثر/كجم	٥٠ - ٥٠٠ ملليجرام	٥٠٠ - ٥٠٠٠ ملليجرام/كجم	أكثر من ٥٠٠٠ ملليجرام/ كجم
التركيز النصفي القاتل عن طريق الاستنشاق	٢ر ملليجرام أو أكثر/ لتر	٢ ملليجرام/ لتر	٢٠ ملليجرام/ لتر	أكثر من ٢٠ ملليجرام رلتر
الجرعة النصفية القاتلة بالجلد	٢٠٠ ملليجرام أو أكثر/ كجم	٢٠٠ - ٢٠٠٠ ملليجرام/ كجم	٢٠٠٠ - ٢٠٠٠٠ ملليجرام/ كجم	أكثر من ٢٠٠٠٠ ملليجرام/ كجم
التأثير على العين	يحدث تأكل في العين ، ويتلف القرنية ، ولا يمكن شفاؤها بعد ذلك خلال سبعة أيام	يتلف القرنية ، ولكنها تشفى خلال أسبوع . ويستمر هياج العين لمدة سبعة أيام	لا يضر بالقرنية ، ويحدث هياج يمكن شفاؤه خلال سبعة ايام	لايسبب هياجا
التأثير على الجلد	يسبب تأكل الجلد	يحدث هياجاً شديداً خلال ٧٢ ساعة	يحدث هياجاً متوسطا خلال ٧٢ ساعة .	يحدث هياجا خفيفا خلال ٧٢ ساعة
التحذيرات	خطر - سام	تحذير يجب أن يوضع بعيداً عن متناول الأطفال	احترس	احترس

ولقد حدد القانون الأمريكى كذلك حجم الواجهة التى تلصق على العبوة وبها التحذيرت ، وهى تتراوح من ٥ - ٣٠ بوصة مربعة أو اكبر . وحددت الكلمات من حيث العدد فى هذه المساحة . وأى مخالفة لهذه التعليمات تعنى عدم التصريح باستخدام وتداول المستحضر النهائى .

وبالنسبة للاحتياطات المطلوب اتخاذها ، فقد حددت بناء على درجة سمية المركب بالنسبة للتسمم عن طريق الفم ، أو الاستنشاق ، أو الجلد ، والتأثيرات الضَّارة على العين والجلد عند ملامسة المبيد عرضيا كما يتضح من جدول(٢ — ١١) .

التعليمات الخاصة عندما تكون للمركب تأثيراث ضارة فى البيئة

Environmenla hazards

١ - إذا كان المركب يستخدم خارج المبانى Out door Use ويحتوى على مادة فعالة سميتها الحادة عن طريق الفم عالية ج ق .٥ = ١٠٠ ملليجرام/ كجم أو أقل تكتب العبارة « هذا المبيد سام للحياة البرية » Toxic to wildlife .

٢ - إذا كان يستخدم خارج المبانى وبه مادة فعالة عالية السمية على السمك ، حيث ت ق .٥ = جزء واحد فى المليون أو أقل تكتب العبارة « هذا المبيد سام للسمك » Toxic to Fish .

٣ - إذا كان يستخدم خارج المبانى وبه مادة فعالة عالية السمية على الطيور ، حيث ج ق . ٥ = ١٠٠ ملليجرام/ كجم أو أقل تكتب العبارة « هذا المبيد سام للحياة البرية » Toxic to wild life

٤ - إذا ثبت من التطبيق الميدانى أن المركب قاتل للطيور والسمك أو الثدييات تكتب العبارة التالية . « هذا المبيد شديد السمية على الحياة البرية (السمك) Extremely toxic to Wild life (Fish)

٥ - إذا كان المركب يستخدم لمعاملة المجموع الخضرى للمحاصيل المختلفة والغابات والأشجار ، أو فى أماكن توالد البعوض ، وكانت للمركب تأثيرات ضارة على الحشرات التى تساعد على التلقيح تجب كتابة تحذير بعدم تعريض هذه الحشرات للمبيد .

٦ - فى حالة ما إذا كان المركب يستخدم خارج المبانى — فيما عدا القنوات المائية — تجب كتابة التحذير الاتى : « يجب أن يظل المركب بعيداً عن البحيرات والقنوات المائية وتيارات الماء الجارى ، ويجب عدم غسل الأوانى والأجهزة الملوثة بالمبيد فيها ، ويجب عدم إلقاء الكميات المتبقية من محاليل الرش فيها » .

الأخطار الطبيعية والكيميائية Physical and Chemical hazards

يقصد بها التحذيرات الخاصة بالاشتعال Flammability والانفجار Explosive كما يوضحها جدول (٢ — ١٢)

جدول (٢ - ١١) : الاحتياطات والتعليمات بناء على درجة السمية للمبيد .

درجة السمية	الاحتياطات والتعليمات بناء على درجة السمية للمبيد: التسمم عن طريق الفم أو الاستنشاق أو الجلد	التأثيرات الموضعية الضارة على الجلد والعين
الأولى (١) « شديد السمية جدًا »	المركب قاتل (سام) إذا دخل عن طريق الفم (أو عن طريق الاستنشاق أو امتص خلال الجلد) . فقط . لا تستنشق ابخرة المركب (مسحوق التعفير أو جسميات الرش) . لا تجعل المركب يلامس الأعين أو الجلد أو الملابس (تكتب تعليمات الإسعافات الأولية)	يسبب التآكل Corrosive ، حيث يضر بالعين والجلد بشدة ، أو يحدث هياجاً لا تجعل المركب يلامس العين أو الجلد أو الملابس . يجب ارتداء الأقنعة والقفازات الواقية عند الاستخدام والتداول . والمركب قاتل إذا دخل عن طريق الفم (تجب كتابة تعليمات الإسعافات الأولية)
الثانية (٢) « شديد السمية »	قد تحدث القتل إذا دخل المركب عن طريق الفم ، (أو عن طريق الاستنشاق ، أو امتص خلال الجلد) . لا تستنشق أبخرة المركب (مسحوق التعفير أو جسيمات الرش) . لا تجعل المركب يلامس الأعين ، أو الجلد ، أو الملابس (تجب كتابة تعليمات الإسعافات الأولية)	يسبب هياج العين والجلد . لا تجعل المركب يلامس العين والجلد او الملابس . يحدث ضرراً إذا دخل عن طريق الفم (تجب كتابة تعليمات الإسعافات الأولية)
الثالثة (٣) « متوسط السمية »	تحدث أضراراً إذا تم بلع المركب (أو دخل عن طريق الاستنشاق ، أو امتص خلال الجلد) . يجب تجنب استنشاق أبخرة المركب (مسحوق تعفير أو جسيمات الرش) يجب تجنب ملامسة المركب للجلد أو الأعين أو الملابس (تجب كتابة تعليمات الإسعافات الأولية) .	يجب تجنب ملامسة المركب الجلد والأعين أو الملابس . وإذا حدث ذلك يجب غسل العين فى الحال بكمية كبيرة من الماء و تجب استشارة الطبيب إذا استمر هياج الأعين
الرابعة (٤) « مأمون الاستعمال »	لا توجد ضرورة لاتخاذ أية احتياطات	لاتوجد ضرورة لاتخاذ أية احتياطات

جدول (٢ - ١٢) : التحذيرات الخاصة بالاشتعال والانفجار لعبوات المبيد .

درجة الوميض Flash Point	الاحتياطات المطلوبة والتعليمات
(ا) العبوات الموجود فيها المبيد تحت ضغط	
درجة الوميض ٢٠ فهرنهيت أو أقل أو يوجد وميض مرتد عند فتح أى صمام .	شديد الاشتعال . المحتويات موجودة تحت ضغط يجب الاحتفاظ بالعبوات بعيداً عن النار والشرارة الكهربية والسطوح الساخنة . تجنب إحداث ثقوب فى العبوات أو الضغط عليها . تعريض العبوات لدرجة أعلى من ١٣ فهرنهيت قد يسبب الانفجار .
درجة الوميض أعلى من ٢٠ فهرنهيت وأقل من ٨٠ أو إذا امتد اللهب لمسافة أكثر من ١٨ بوصة إذا حدث على بعد ٦ بوصات من مكان الاشتعال .	قابل للاشتعال . المحتويات موجودة تحت ضغط — يحفظ بعيداً عن الحرارة أو الشرارة أو اللهب المباشر . يجب تجنب إحداث ثقوب أو الضغط على العبوات . التعريض لدرجة أعلى من ١٣٠ فهرنهيت يسبب الانفجار .
كل العبوات الموجودة تحت ضغط	المحتويات تحت ضغط — لا يجب استعمالها أو تخزينها بالقرب من الحرارة أو اللهب المباشر ، كما لا يجب إحداث ثقوب أو الضغط على العبوات - التعريض لأكثر من ١٣٠ قد يحدث انفجارات
(ب) العبوات غير المضغوطة المحتويات	
٢٠ فهرنهيت أو اقل	شديدة الاشتعال - تحفظ بعيداً عن النار أو الشرارة الكهربية أو السطوح الساخنة .
أعلى من ٢٠ فهرنهيت ، ولا تزيد عن ٨٠ فهرنهيت	قابل للاشتعال - يحفظ بعيداً عن الحرارة واللهب المباشر .
أعلى من ٨٠ فهرنهيت ، ولا تزيد عن ١٥٠ فهرنهيت	لا يجب استعمال المركب أو تخزينه بالقرب من أى مصدر حرارى أو لهب مباشر

رابعاً : التعليمات الخاصة بالاستخدام Directions for Use

يجب أن تكتب بطريقة واضحة وكافية ومفهومة للقائمين بالتطبيق الميدانى ، سواء أكانوا عمالاً أم

مشرفين ، حتى يمكن تجنب حدوث أضرار لا مبرر لها . وليس هناك مكان معين على العبوة لوضع هذه التعليمات . وقد تلصق على العبوة الأصلية أو العلبة الخارجية الموجود بها المبيد ، وقد تزود العلبة بورقة منفصلة ، كما فى حالة الأدوية . وهنا تجب الإشارة لذلك مثال : « انظر التعليمات فى النشرة المرفقة » . وهناك حالات لا تحتم كتابة هذه التعليمات ، كما فى المواد الوسيطة التى تدخل فى صناعة المبيدات ، والتى لن تتداول بواسطة العامة أو فى حالة المبيدات التى يقتصر التعامل بها بواسطة الأطباء البيطريين أو البشريين أو الصيدليات . وهنا يجب النص على ذلك فى الملصق الموجود على العبوة « يستخدم فقط بواسطة الطبيب » . وهذا يحدث فى الأدوية ، أو فى حالة مصانع تجهيز المادة الفعالة لتصبح فى صورة قابلة للتداول Formulators لأنها تزود فعلاً بكل المعلومات الخاصة عن تركيب وصفات وسمية المركب ، وقيود استخدامه ، وفعاليته ، وسلوكه .

والتعليمات اللازم كتابتها فى هذا المجال يمكن إيجازها فى النقاط التالية :

١ – رقم القانون الذى تخضع له المادة المتداولة فى مجال مكافحة الآفات .

٢ – مكان المعاملة ، سواء على النباتات أم الحيوانات ، أم السطوح المعاملة .

٣ – الآفة أو الآفات المستهدف مكافحتها على المكان المحدد فى (٢) .

٤ – الجرعة الخاصة بالآفة المحددة على المكان المحدد .

٥ – طريقة المعاملة التى تشمل تعليمات ومعدلات التخفيف والأجهزة المناسبة .

٦ – عدد مرات المعاملة والفترة بين المعاملات ، دون الإضرار بالبيئة .

٧ – طريقة وظروف التخزين ، وكيفية التخلص من العبوات الفارغة . وهذه توضع تحت عنوان «Storage and disposal» .

٨ – الاحتياطات الواجب اتخاذها لتجنب حدوث أية تأثيرات جانبية ضارة مثل :
– تحديد الفترة المعاملة والحصاد والتسويق .
– تأثير المعاملة على المحصول التالى .
– تحذير بعدم استخدام المركب على نباتات معينة أو حيوانات معينة .
– فى بعض المبيدات يشترط أن يستخدم المبيد تحت إشراف دقيق من الفنيين المدربين .
– إذا كان المركب يستخدم تحت ظروف مقيدة أحياناً ، وبدون تقييد (عام) فى أحيان أخرى يجب عمل ملصقات لكل حالة على حدة ، وتوضح منفصلة عن بعضها ، وتسوق على أنهما مركبات مستقلة ، ولكل واحدة رقم تسجيل خاص بها ، إلا إذا كان المركب يستخدم فى الحالتين العامة والمقيدة .

وأى قانون لتداول المبيدات لابد أن يتناول كيفية التخلص من الكميات المتبقية التى لا يمكن استخدامها مرة أخرى فى أى برنامج للمكافحة ، وهو ما يطلق عليه : Disposal of Pesticides ، وهى

تشمل المواد العضوية والمعدنية .. فلكل منهما أسلوب معين للتخلص منها يمكن إيجازه فيمايلى :

(أ) المواد العضوية فيما عدا تلك المحتوية على الزئبق ، أو الرصاص ، أو الكادميوم ، أو مركبات الزرنيخ ، ويمكن التخلص منها

١ – بتحويلها إلى رماد ، أى الحرق فى أماكن معدة خصيصا لحرق المبيدات ، ويتم ذلك فى درجات حرارة مرتفعة أو منخفضة بما يتلاءم مع المدة المطلوبة لتكسير المركبات وعلاقة ذلك بالمناطق السكنية المحيطة بمكان الحريق ، بحيث لا تضر نواتج الحريق أو الانهيار بالبيئة المحيطة كما تحددها القوانين المعمول بها فيما يتعلق بتلوث الهواء والماء والتربة .

٢ – إذا لم تكن أفران الحريق متوفرة يمكن دفن المبيدات المتبقية فى الأرض ، وتوضع علامات تحذيرية حولها .

٣ – قد تستخدم بعض الطرق الكيميائية للتخلص من المبيدات عن طريق تحويلها إلى صورة أخرى لا تضر بالبيئة . وللأسف الشديد لا توجد طرق تغطى جميع أقسام المبيدات ، لذلك تجب استشارة الهيئات المعنية بهذا قبل استخدام أى منها .

٤ – إذا لم تكن أفران الحريق متوفرة ، وكانت هناك صعوبات فى عمل مدافن للمبيدات يمكن تخزينها تحت ظروف معينة ، مع اتخاذ الاحتياطات الضرورية من حيث نشوب الحرائق والتسمم ، حتى توجد الوسيلة المناسبة للتخلص من المبيدات .

٥ – وتعتبر طريقة دفن المبيدات فى التربة فى منتهى الخطورة ، خاصة إذا كان مستوى الماء الأرضى قريباً من سطح التربة ، وبذلك تخلق مشكلة تلوث للبيئة يصعب التغلب عليها على المدى البعيد ، خاصة فى مناطق الآبار .

(ب) المواد المعدنية العضوية ، فيما عدا المحتوية على الزئبق ، أو الرصاص ، أو الكادميوم

١ – بإحدى الطرق الطبيعية أو الكيميائية لفصل المعادن الثقيلة عن الجزىء العضوى الأيدروكربونى ، ثم بعد ذلك تحرق فى الفرن المعد خصيصاً لهذا الغرض .

٢ –وإذا لم تتوفر الطرق الموجودة فى البند الأول تدفن المبيدات فى الأرض بأسلوب خاص .

٣ – وتستخدم الطرق الكيميائية المناسبة بما لا يضر بالبيئة .

٤ – وإذا لم تتوفر الطرق السابقة تخزن المبيدات حتى يمكن التخلص منها .

(جـ) المواد المحتوية على الزئبق العضوى أو الرصاص أو الكادميوم والزرنيخ ، وكذلك المبيدات غير العضوية يمكن التخلص منها عن طريق

١ – تحويلها بالطرق الكيميائية إلى صورة غير ضارة ، وإزالة المعادن الثقيلة . وإذا لم تتوفر هذه الطرق يجب اللجوء إلى .

٢ – تغليف المركبات وتجهيزها فى صورة كبسولات ، ثم تدفن فى التربة . وإذا لم تتوفر الطرق السابقة تخزن بصفة مؤقتة حتى يتوفر أسلوب ملائم للتخلص من هذه المبيدات .

وهناك قواعد تنظم التخلص من عبوات المبيدات التى تقسم بالتالى إلى ثلاث مجموعات :

المجموعة الأولى : وهى العبوات القابلة للاشتعال ، والمحتوية على المبيدات العضوية أو العضوية المعدنية ، فيما عدا الزئبق العضوى ، أو الرصاص ، أو الكادميوم ، أو المركبات الزرنيخية يجب أن يتخلص منها بالحرق فى أفران خاصة ، أو تدفن فى التربة . وفى حالات خاصة يسمح للزراع بإجراء هذه العملية فى الحقول المكشوفة .

المجموعة الثانية : وتشمل العبوات غير القابلة للاشتعال ، وهذه يمكن غسلها ثلاث مرات ، ويمكن إعادة استخدامها مرة أخرى فى مصانع المبيدات .

المجموعة الثالثة : وتشمل العبوات ، سواء القابلة ، أم غير القابلة للاشتعال ، ولكنها تحتوى على الزئبق العضوى ، أو الرصاص ، أو الكادميوم ، أو الزرنيخ ، أو المبيدات غير العضوية . ويمكن التخلص منها بدفنها فى مدافن خاصة بتعليمات خاصة .

وللأسف الشديد ليست هناك عملية لتنظيم التخلص من المبيدات المتبقية أو عبواتها فى البلاد الفقيرة والنامية . ومما يزيد من خطورة المشكلة أن عبوات المبيدات ، خاصة البراميل سعة ٢٠٠ لتر ، والصفائح سعة ٢٠ – ٢٥ لتراً ، تستخدم كخزانات للمياه فى الريف المصرى ، بل حتى فى المدن مما يؤدى إلى حدوث أضرار على المدى البعيد . ونفس الحال فى عبوات البويات والكيميائيات المختلفة . ولا يجب أن ننسى ما حدث من المركبات التى تستخدم فى صناعة البلاستيك ، خاصة مركبات الأورثوكريزول ، عندما استخدم الناس العبوات الفارغة التى كانت محتوية عليها ، وما ترتب على ذلك من حدوث ظاهرة التسمم العصبى المتأخر .

وتخزين المبيدات Storage يجب أن يتم بأسلوب لا يضر بالبيئة ، وبما لا يؤثر على كفاءة المبيد نفسه إذا كان سيعاد استخدامه مرة أخرى ، وهو ما يعرف بالتخزين المؤقت ، وذلك فى مخازن مجهزة جيداً فى أماكن معزولة بعيدة عن مصادر المياة الخاصة بالشرب أو الرى ، وبعيدة عن المواد الغذائية ، ولا يسمح بدخول غير المسئولين ، وكذلك تكون بعيدة عن احتمال غمرها بالماء أو تسرب المبيدات للمناطق المجاورة . ولابد من توفر الإمكانيات الخاصة بإطفاء الحرائق ، وتكون المخازن محكمة الغلق على الدوام ، ومزودة بالعلامات التحذيرية على المبنى من الخارج ، وعلى الحجرات والأسوار ، وكذلك يكتب على كل ما يستخدم فى هذه المخازن عبارة « ملوثة بالمبيدات » . ويجب تخزين كل نوع من المبيدات على حدة منفصلاً عن المبيدات الأخرى ، ولكل منها طريقة خاصة للتداول والتخلص منها (الإعدام) كما سبق القول ، ويجب إجراء فحص دورى على العبوات أثناء التخزين للكشف عن حدوث وتآكل أو تسرب للمبيدات ، لذلك يجب أن تزود المخازن بعبوات فارغة كبيرة

توضع فيها العبوات الصغيرة المحتوية على المبيدات ، والتى تآكلت جدرانها ، كما يجب أن تزود المخازن بمواد مالئة ، مثل : الصلصال ، أو الجير ، أو هيبوكلوريت الصوديوم لا ستخدامها فى حالات الطوارىء الناجمة عن التسرب .

وأثناء التخزين تتخذ بعض الاحتياطات الخاصة بالأمان Safety Precautions ، مثل :

١ ـــ تجنب حدوث الكوارث الناجمة عن التسرب

٢ ـــ تجنب التداول غير الواعى للمبيدات

٣ ـــ عدم السماح بدخول غير المسئولين إلى المخزن

٤ ـــ تجنب تخزين المبيدات بالقرب من المواد الغذائية

٥ ـــ فحص جميع العبوات قبل مغادرة المخزن

٦ ـــ عدم تناول الطعام أو الشرب أو التدخين فى مكان التخزين

٧ ـــ لبس القفازات عند تداول المبيدات

٨ ـــ عدم وضع الأيدى الملوثة على الأعين أو الفم أثناء العمل

٩ ـــ غسل الأيدى قبل الأكل أو التدخين

١٠ ـــ الكشف الطبى الدورى على الأشخاص الذين يتعاملون مع المبيدات الفوسفورية ، أو الكاربامات المحتوية على مجموعة الـ « ن – ألكيل » ، خاصة تقدير مستوى إنزيم الأسيتايل كولين إستريز ،

١١ ـــ ارتداء الملابس الواقية التى تحمى الإنسان من تلوث الجلد والاستنشاق .

١٢ ـــ اتخاذ الاحتياطات الخاصة بمكافحة نيران الحرائق .

خامسا : قانون تداول المبيدات المصرى

ويتضمن قانون تداول المبيدات البيانات الخاصة عن حد المبيد المسموح بتواجده فى المواد الغذائية نباتية « خضروات – فواكه وغيرها » ، وكذلك الحيوانية « اللحوم – البيض – منتجات لألبان ... وغيرها » وهى ما يعرف بالـ Tolerance level وهذه الحدود تختلف من مبيد لآخر ، ومن د لآخر ، تبعاً للظروف البيئية السائدة . وللأسف مرة أخرى لا توجد مثل هذه الدراسات فى لاد الفقيرة والنامية ، لأنها باهظة التكاليف ، وتعتمد هذه الدول على المستويات الموجودة فى ،انين الأمريكية أو البريطانية أو اليابانية . وهناك بعض الكيميائيات والمبيدات التى لا يسمح

بتداولها إلا إذا كانت المخلفات فى حدود المسموح به ، تبعاً للقوانين المعمول بها . وهناك مجموعة أخرى معفاة من هذا الشرط ، مثل : الإليثرين ، والأمونيا ، وثانى كبريتور الكربون ، والإيثيلين ثنائى الكلور ، وغيرها والقسم الأول يشمل جميع أنواع المبيدات الحشرية ، والفطرية ، والأكاروسية ، والنيماتودية ، ومبيدات الحشائش وغيرها . وتقاس كمية المخلفات المسموح بتداولها فى المواد الغذائية بالجزء فى المليون (ppm) . وفى بعض المركبات الشديدة السمية بالجزء فى البليون (ppb) . وكلما قلت الكمية المسموح بها أضاف ذلك قيوداً جديدة فى الحصول على مبيدات جديدة ، وكذا إيقاف استخدام بعض المبيدات المتداولة .

ويمكن إيجاز أهم بنود قانون تداول المبيدات المصرى الذى صدر عام ١٩٦٧ تحت رقم ٥٠ فى النقاط التالية :

١ ــ تستورد جميع أنواع المبيدات بواسطة الشركات الوطنية تبعاً لتعليمات وزارة الزراعة . ولابد أن تكون من ضمن المبيدات الموصى بها للاستخدام فى مصر .

٢ ــ تسويق المبيدات يكون من خلال بنك الائتمان والتعاون الزراعى . ويسمح للشركات الوطنية المرخص لها بالاتجار فى المبيدات ، مثل : الكبريت ، والزيوت المعدنية ، وبعض مبيدات الحشائش غير الهرمونية ، والمركبات المحتوية على النحاس والزنك ، وبعض المبيدات المأمونة الاستعمال .

٣ ــ يجب أن تعبأ المبيدات فى عبواتها الأصلية ، مع إمكانية وضع التعليمات المناسبة ، خاصة مايتعلق بالسمية ، والاستعمال ، والإسعافات الأولية ... إلخ .

٤ ــ تكون وزارة الزراعة مسئولة عن إصدار التعليمات الخاصة بالحماية من أخطار التسمم . ويجب أن تكون هذه التعليمات فى متناول الجميع ، حيث تنشر سنويًّا فى الكتاب الذى تصدره الوزارة عن التوصيات الخاصة بالمبيدات ومكافحة الآفات ، والذى يوزع على الزراع ، ومكاتب المكافحة والإرشاد والجمعيات الزراعية .

٥ ــ ولقد صدر القانون رقم ٤٨ لسنة ١٩٧٧ ، وكان ثمرة للتعاون بين وزارتى الزراعة والصحة المصريتين يتناول كل الجوانب الخاصة بالأمان عند تداول أو استخدام المبيدات ، وطبقاً لهذا القانون تم تكوين لجنة فى كل محافظة ، أعضاؤها متخصصون فى مجال المبيدات من وزارتى الزراعة والصحة وأعضاء من هيئة الطب البيطرى . ومهمة هذه اللجنة التنسيق بين الوزارتين فيما يتعلق بتنفيذ القانون فى جميع أنحاء المحافظة حتى مستوى القرية ، كما يقوم كل فى موقعه بإبلاغ الأطباء البشريين والبيطريين عن أنواع المبيدات ، ومواعيد وأماكن استخدامها ، وكذلك تسجيل حالات التسمم فى الإنسان والحيوان ، وتحديد مدى الضرر .

ومرفق مع القانون التعليمات الآتية :

(أ) التعليمات الخاصة بالحماية من التسمم فى عمال الرش والمشرفين على عملية المكافحة ، متضمنة نوع الملابس الواقية ومواصفاتها ، وطرق تداول مركزات المبيدات وعبواتها ، وأجهزة التطبيق ، والتوصيات الخاصة بسلوك العمال ، مثل عدم الأكل أو الشرب أو التدخين أثناء العملية ، وتغيير الملابس ، والاغتسال بعد العملية ، وكذلك العلامات التى توضح أماكن الرش ، وأنسب طريقة لتخزين المبيدات والتخلص من متبقياتها .

(ب) ومن أهم النقاط التى حددتها وزارة الصحة المصرية مايلى :

١ ــ تقدير سمية المبيدات قبل التوصية بها بالتنسيق مع وزارة الزراعة .

٢ ــ تقدير الحد الذى عنده يحدث تسمم للعمال فى مكان المعاملة ، وكذلك الحيوانات .

٣ ــ تقدير سمية المستحضرات التجارية لمعرفة مدى مطابقتها للعينات الأولى التى اختبرت على النطاق التجريبى .

٤ ــ أثناء التطبيق الميدانى يجب توجيه العملية بإشراف دقيق واع ومتابعة حالة العمال ، واستبعاد أى حالة مسكوك فيها .

٥ ــ تحليل عينات الثمار والخضروات قبل التسويق للتأكد من أن المخلفات السامة لاتزيد عن الحد المسموح به .

٦ ــ يجب أن تزود كل مجموعة من القائمين بالرش بصندوق الإسعافات الأولية كامل المحتويات .

ومن أهم البنود فى قانون المبيدات المصرى أنه لايجوز نقل المبيدات من محافظة إلى أخرى إلا بترخيص من وزارة الزراعة ، كما لايجوز نقلها داخل المحافظة إلا بتصريح من مدير الزراعة المختص ، كما لايسمح بتداول المبيدات ، ولايفرج عن المستورد منها إلا إذا ثبتت مطابقتها لمواصفاتها الكيميائية والطبيعية ، واجتيازها للاختبارات البيولوجية . ويتضمن القانون وصفاً دقيقاً لكيفيه أخذ العينات لتحليلها فى حالة العينات السائلة وغير السائلة لمعرفة مدى مطابقتها للمواصفات من عدمه . ولصاحب الشأن أن يتظلم من نتيجة التحليل خلال مدة لا تزيد عن ١٥ يوماً من تاريخ إبلاغه بها وله أن يطلب اعادة التحليل وإلا سقط حقه فى التظلم ، واعتبرت النتيجة نهائية ، كما تضمن القانون عدم القيام بصنع مبيدات الآفات الزراعية أو تجهيزها بغير ترخيص من وزارة الزراعة ، وصلاحية الترخيص خمس سنوات تجدد بناء على طلب رسمى . ومن الضرورى أن يمسك المرخص له سجلاً مرقوماً ومختوماً بخاتم وزارة الزراعة يقيد حركة الإتجار . ويجب الاحتفاظ بهذا السجل لمدة خمس سنوات من تاريخ آخر قيد فيه .

ولكى تكتمل الصورة عن الوضع فى مصر حددت وزارة الزراعة فى نهاية عام ١٩٨٣ بعض الضمانات والشروط من الشركات المنتجة لمبيدات الآفات حتى يمكن تسجيل مركباتها فى مصر :

١ ـــ اسم طالب التسجيل ، وعنوانه ، وصناعته ، ورقم البطاقه العائلية أو الشخصيه ، وشهادة من الشركة تتيح للشخص أن ينوب عن الشركة فى تقديم البيانات المطلوبة .

٢ ـــ اسم المبيد التجارى باللغة العربية والإنجليزية ، ونسبه المادة الفعالة فيها ، وتقديم طلب التسجيل للمبيد ، تبعاً لنسبه المادة الفعالة . وفى حالة وجود أكثر من مستحضر ينص على ذلك ، بحيث يشمل التسجيل جميع المستحضرات المسموح بدخولها واستخدامها فى مصر .

٣ ـــ الاسم الكيميائى ، والرمز البنائى ، والمواد المساعدة المضافة ، والمشابهات .. الخ.

٤ ـــ اسم الشركة والمصنع الذى أنتجه وجنسيته .

٥ ـــ شهادة تثبت تسجيل المبيد (بنفس نسبه المادة الفعالة) ، والتركيب فى بلد الإنتاج أو البلاد الأخرى المتقدمه .

٦ ـــ أغراض استعمال المبيد وفعاليته ضد الآفات ومعدلات الاستعمال ضد كل آفه .

٧ ـــ طريقة استعمال المبيد .

٨ ـــ تذكر جميع البيانات التى ستوضع على العبوة .

٩ ـــ شكل ومواصفات العبوات .

١٠ ـــ طريقة التقدير والتحليل الكيميائى للمركب ومتبقاته المختلفة .

١١ ـــ معامل التوزيع بين الماء وكحول الأوكتانول .

١٢ ـــ معدل التوزيع بين التربة والماء فى أنواع التربة المختلفة .

١٣ ـــ النشرات الفنية وأى أبحاث علمية منشورة .

١٤ ـــ بيانات خاصة لسميه المركب على الإنسان ، والحيوان ، والكائنات المائيه ، والنبات تشمل :

(أ) مدى سميه المبيد للإنسان والحيوان ، والنبات ، مع بيان الجرعات القصوى التى يمكن أن يتحملها كل كائن ، وطرق الوقاية والإسعاف ، وتشمل بيانات السمية أرقام السميه الحادة بالفم أو الجلد والاستنشاق ، كذلك السمية العصبية المتأخرة ، والسمية النصف مزمنة ، والسمية المزمنه ، خاصة التأثيرات السرطانيه ، والتأثيرات على النحل ، ومدى احتمال حدوث التشوه فى الأجنحة .. إلخ .

(ب) نصف عمر المبيد حيويا وطبيعيا حسب طريقة استخدام أو تخصص المبيد .

(جـ) أى دراسات تتعلق بالسمية أجريت على كائنات أخرى نافعة ، مثل : النحل : والحشرات المفترسة ، والمتطفلة ، والتأثير على عناصر البيئة عموماً ، والنبات ، والأسماك .

(د) حد الأمان إذا كان المبيد سيستعمل على مواد تستهلك بشريًا أو حيوانيًا .

١٥ ــ مضادات التسمم والعلاج السريع فى الحقول ، والذى سيجرى بواسطة الطبيب .

١٦ ــ إقرار من الشركة بأنها ستقدم أى بيانات تستجد بخصوص المركب إلى الجهات المعينة .

١٧ ــ فى حالة مبيدات الحشائش يذكر مدى البقاء فى أنواع التربة المختلفة والمحاصيل .

١٨ ــ البيانات الخاصة عن قابلية المبيد أو المركب لخلطه مع غيره من المبيدات أو الأسمدة

وبعد اجتياز المبيد للشروط والمتطلبات الموضحه أعلاه يسمح بتجربة المبيد تمهيداً لتسجيله . وهناك عقوبات منصوص عليها فى القانون ٥٣ لعام ١٩٦٦ لكل من يقوم بإعطاء بيانات غير صحيحه ، أو إخفاء معلومت تتعلق بالأضرار الناتجة من استخدام المركب أو المبيد .

وفى نهاية هذا الباب يمكن القول ــ وبأمانة – إننا فى مصر بدأنا فى الاتجاه السليم نحو تنظيم وتقييد استخدام المبيدات بما يحقق الهدف المنشود فى مجال مكافحة الآفات ، وزيادة إنتاجيه المحاصيل ، وحماية صحة الإنسان والبيئة التى يعيش فيها من أية أضرار أو أخطاء ناجمة عن التلوث بالمبيدات .

وفيما يلى صور طبق الأصل للنشرات العلمية والتطبيقية لمبيدين حشريين يستخدما فى مصر على نطاق واسع فى برامج مكافحة الآفات .

®

SUMITHION 50% EC

سوميثيون ٥٠٪

ماركة مسجلة لشركة سوميتومو كيميكل اليابانية

المادة الفعالة – فينيتروثيون ٥٠٪ وزن/ وزن

مواد غير فعالة ٥٠٪ وزن/ وزن

المادة المستحضرة على هيئة مركز قابل للاستحلاب يحتوى الكيلو جرام على ٥٠٠ جرام مادة فعالة

يحفظ بعيدا عن متناول الأطفال

تحذير – مادة سامة

الإسعافات الأولية

١ – فى حالة التناول عن طريق الفم لا يعطى المصاب أى دواء يسبب القىء ، ولا أية سوائل ، ويوضع المصاب فى حالة استرخاء وهدوء تام ، ويستدعى الطبيب .

٢ – فى حالة تلوث الجلد تنزع جميع الملابس الملوثة ، ويغسل الجلد جيداً بالماء والصابون ، ويستدعى الطبيب .

٣ – فى حالة تلوث العين وبروزها تغسل جيداً – وباستمرار بالماء النظيف لمدة ١٥ دقيقة ، ويستدعى الطبيب .

٤ – فى حالة ظهور أعراض التسمم ينقل المصاب بعيداً عن مكان الرش ، ويستدعى الطبيب فوراً ، ويحقن المصاب بسلفات الأتروبين ، أو الباراليدوكسين .

التجهيز

بمعرفة شركة كفر الزيات للمبيدات والكيميائيات بتصريح من شركة سوميتومو كيميكل اليابانية الموزعون بجمهورية مصر العربية .

شركة لانسز النيل – ٣ ش المدينة المنورة – الدقى

الاستعمالات

يستخدم مبيد السوميثيون طبقا لتوصيات وزارة الزراعة فى إبادة الحشرات القشرية ، والبق الدقيقى على الموالح ، وحشرة البلفيناريا على الجوافة ، وبق الهبسكس على التوت ، وأبى دقيق الرمان على نخيل البلح ، وفراشة درنات البطاطس على البطاطس فى الحقل .

طريقة الاستعمال

يستخدم طبقا لتوصيات وزارة الزراعة ، وذلك بإضافة المبيد بالجرعة اللازمة إلى قليل من الماء فى موتور الرش ذى القلاب ، مع التقليب الجيد ، ثم تضاف باقى كمية الماء مع التقليب للحصول على محلول متجانس ، وترش الأشجار رشا منتظما ومتجانساً .

المحصول

١ - الموالح : يستخدم بنسبة ٥ر١ فى الألف لمكافحة الحشرات القشرية

٢ - الجوافة : يستخدم بنسبة ٥ر١ فى الألف لمكافحة حشرة البلفينارياصيفاً عندما تبلغ الثمار ثلث حجمها الطبيعى

٣ - التوت : يستخدم بمعدل ١٥٠ سم٣/ ١٠٠ لتر ماء لمكافحة بق الهبسكس الدقيقى

٤ - نخيل البلح : تستخدم بمعدل ٢٥٠ سم٣/ ١٠٠ لتر ماء لمكافحة أبى دقيق الرمان ، وترش الأشجار مرة واحدة فقط

٥ - البطاطس : يستخدم بمعدل ٥ر١ لتر للفدان لمكافحة فراشة درنات البطاطس فى الحقل

فترة السماح قبل الدخول فى المناطق المعاملة

يراعى عدم قطف الثمار قبل مضى ٣٠ يوماً من استخدام المركب

بيانات تحذيرية عن مخاطر المركب

(أ) الإنسان وحيوانات المزرعة

قليل السمية بالنسبة للإنسان وحيوانات المزرعة

(ب) الحشرات النافعة

قليل السمية على الأسماك والنحل

طريقة الحفظ والتخزين

يحفظ فى أماكن مقفلة بعيدة عن الحرارة .

كيفية التخلص من العبوات الفارغة

يجب كسر العبوات الفارغة وعدم استخدامها فى أغراض أخرى .

احتياطات عامة تجب مراعاتها عند استعمال المركب

١ - يجب تجنب ملامسة المبيد للجلد والعين والملابس ، وكذلك تجنب استنشاق أبخرة المبيد .

٢ – يجب عدم تناول الأطعمة أو التدخين أثناء الرش .

٣ – التأكد من إحكام غلق العبوات وحفظها بعيداً عن أى مصدر للحرارة أو اللهب أو الشرارة الكهربائية .

٤ – يجب حفظ المبيد بعيداً عن مياه الشرب والمواد الغذائية ، وبعيداً عن متناول الأطفال .

ضمان

عام على الأقل تحت ظروف التخزين المناسبة .

مبيد للآفات محدد الاستخدام
يستعمل فقط بواسطة المتخصصين فى مكافحة
الآفات ، أو تحت إشرافهم المباشر

MEOTHRIN ® 20 EC

ميوثرين ٢٠٪ قابل للاستحلاب

مادة فعالة فينبروباثرين	٢٠٪ وزن/ حجم
مادة غير فعالة	٨٠٪ وزن/ حجم
	١٠٠٪

المادة المستحضرة على صورة مركز قابل للاستحلاب يحتوى على ٢٠٠ جم مادة فعالة فى اللتر

يحفظ بعيدا عن متناول الأطفال

خطر – مادة شديدة السمية



الإسعافات الأولية

فى حالة التناول عن طريق الفم يدفع المصاب للقىء .

فى حالة الاستنشاق يجرى للمصاب تنفس صناعى .

فى حالة تلوث الجلد يغسل جيدا بالماء والصابون .

فى حالة تلوث العين تغسل جيداً بالماء والصابون .

جهز بمعرفة مصنع كفر الزيات للكيماويات والمبيدات بترخيص من شركة سوميتومو وتحت إشرافها

مدينة كفر الزيات جمهورية مصر العربية   الوزن الصافى ....

الاستعمالات

يستعمل الميوثرين كعلاج مشترك لديدان اللوز القرنفلية ، والشوكية ، ودودة ورق القطن أثناء الرش الدوري فى حقول القطن .

طريقة الاستعمال

يستعمل رشا على صورة محلول مائى بالرشاشات الأرضية والموتورات ، كذلك الطائرات

المحصول : القطن

معدل الاستخدام :

يستعمل بمعدل ٧٥٠ سم^{٣} للفدان .

فترة السماح قبل الدخول فى المناطق المعاملة بالمركب يومان (٤٨ ساعة)

.. بيانات تحذيرية عن مخاطر المركب

(ا) للإنسان وحيوانات المزرعة : متوسط السمية

(ب) للحشرات والكائنات النافعة : متوسط السمية على النحل والأسماك ، مثل جميع البيرثرينات المصنعة .

(ج) البيئة : ذو ثبات عالى فى التربة ، ولا يضر بالنباتات المعاملة ، ولا يتجمع فى الكائنات الحية .

(د) مخاطر طبيعية وكيميائية : مثل جميع البيرثرويدز يحدث هياجاً مؤقتاً للجلد عند التعرض المباشر .

طرق الحفظ والتخزين

يحفظ فى أماكن مغلقة بعيداً عن الرطوبة والحرارة غير العادية .

كيفية التخلص من العبوات الفارغة

يجب كسر العبوات الفارغة وعدم استعمالها لأية أغراض أخرى ، وتدفن فى الصحراء .

احتياطات عامة تجب مراعاتها عند استعمال المركب

١ – يجب تجنب استنشاق أبخرة المبيد

٢ – يجب حفظ المبيد بعيداً عن مياه الشرب أو الطعام وعن متناول الأطفال .

٣ – يجب تجنب ملامسة المبيد للجلد أو العيون .

٤ – يجب غسل الأيدى والوجه بالماء والصابون .

٥ – يجب ارتداء الملابس الواقية عند التطبيق .

٦ – التأكد من إحكام غلق العبوات وحفظها بعيداً عن أى مصدر حرارى أو كهربى أو اللهب المباشر .

ضمان :

عامين على الأقل تحت ظروف التخزين المناسبة

الفصل الثالث

أساسيات تحليل وتقدير مستحضرات ومخلفات المبيدات

أولا : مقدمة
ثانيا : أسس تحليل مستحضرات المبيدات
ثالثا : أسس تقدير مخلفات المبيدات
رابعا : المشاكل المتعلقة بتقدير مخلفات الثابتة
خامسا : الاعتبارات الواجب مراعاتها قبل أخذ العينة
سادسا : الاعتبارات الواجب مراعاتها عند أخذ العينات
سابعا : تجهيز العينات

الفصل الثالث

أساسيات تحليل وتقدير مستحضرات ومخلفات المبيدات

أولاً : مقدمـــــة

منذ عشرين عاماً فقط كانت حياة الباحث الذى يتناول الكشف عن وجود المستحضرات وتقدير مخلفات وبقايا المبيدات هادئة نسبيا ، حيث كانت المركبات السائدة فى ذلك الوقت قليلة العدد ، وكان القائمون على هذا الموضوع ذوى دراية تامة بطرق تحليل الزرنيخ ، والرصاص ، والفلورين ، والبيرثرين ، والروتينون وغيرها . وبتقدم اكتشاف وتطور العديد من أنواع المبيدات العضوية المصنعة زال هذا الهدوء النسبى ، وأصبحت مهام هذا الباحث فى صعوبة دائمة ، حيث إنه يقوم بتقدير أجزاء أو آثار صغيرة جدا يصعب الكشف عنها من مخلفات المبيدات ، خاصة فى الأغذية والمواد الغذائية الضرورية للإنسان والحيوان . وأحسن تشبيه لهذا الموقف هو كمن يبحث عن إبرة فى كومة ضخمة من القش . وعلى سبيل المثال .. فإن وجود مخلفات جزء واحد فى المليون من أى مبيد كيميائى فى المادة تحت التحليل تعنى أنه يجب تقدير واحد ميكروجرام فى جرام واحد من هذه المادة . ولما كانت معظم طرق التحليل الكيميائى المتاحة فى معظم المعامل ، خاصة فى الدول النامية ، تستطيع الكشف عن المخلفات فى حدود ١٠ ميكروجرام ، فإنه يصبح على عاتق الكيميائى أن يقوم بفصل هذه الكمية من عينة مقدارها ١٠ مليون ميكروجرام ، مع الأخذ فى الاعتبار وجود شوائب كثيرة يجب التخلص منها ، منعاً للتداخل عن طريق عمليات التنظيف Clean- up . وهناك الكيميائى المسئول عن اختبارات الجودة فى المستحضرات ، وتقدير المخلفات فى المواد الأخرى Formulation or resudue chemist .

ويكون معمله مجهزاً بأكثر من طريقة كيميائية لهذا الغرض ، وعليه وحده أن يختار أفضل الطرق اعتماداً على تجربته الشخصية ، ومنها على سبيل المثال .. الطرق الإسبكتروفوتومترية ، والكروماتوجرافية ، واستخدام النظائر المشعة ، والبيوكيميائية ، والحيوية .

ونظراً للتأثيرات السامة المباشرة للمبيدات على الإنسان ، فقد قامت منظمة الأغذية بوضع قانون يمنع ويحرم إضافة أى مواد ضارة أو سامة للغذاء ، إلا فى الحالات الضرورية ، بحيث لا تتدخل لهذه

المواد فى إنتاجية المحاصيل المعاملة . ولقد فقد هذا القانون فعاليته ، نظراً لأنه لم ينص على ضرورة تقدير الحد الآمن Tolerance لهذه المواد المضافة . والآن أصبح من واجب الحكومات أن تعلن وتنبه على مخاطر وسمية هذه المواد . ولم يعد هذا القانون قادراً على تغطية جميع المواد الكيميائية التى فرضت نفسها لدورها الرهيب فى زيادة إنتاجية المحاصيل المختلفة ، مثل : الأسمدة ، والمواد الهرمونية النباتية وغيرها .

والاصطلاح المادة الإضافية Food additive التى يؤدى استخدامها إلى الإسهام فى تكوين أو تحسين المنتج الغذائى ، سواء من ناحية الإنتاجية أم التصنيع أم التعبئة أم التجهيز أم النقل أم التعليب .. إلخ . ولا تدخل ضمن هذا التعريف المبيدات بأنواعها المختلفة . ولا يجب إغفال أثر هذه المواد على الغذاء ، فربما يكون من بينها ما يحدث تأثيرات جانبية ضارة ، وقد تكون أخطر مما تحدثه المبيدات ، وهذا دعا إلى القول بأنه لا توجد أى مادة غير سامة أو مأمونة ، حيث تسبب بعض المواد الإضافية تاثيرات سرطانية فى الإنسان والحيوان .

وهناك التعبير صفر التحمل Zero tolerance ، وهذا يعنى عدم السماح بوجود ولو جزىء واحد من المبيد أو المادة الإضافية فى الغذاء الناتج من معاملة النباتات بهذا المركب الكيميائى . أما من الناحية العملية ، فإنه يعنى عدم تواجد أى كمية من المخلفات الخاصة بهذا المركب تبعاً لمقدرة وسائل الكشف فى معامل التحليل .

وهذا التعبير ياخذ فى اعتباره الآن مدى حساسية طرق التحليل المتاحة ، والتى فى متناول الكيميائى . وعلى سبيل المثال .. فإن طريقة الكروماتوجرافى الغازى المزودة بصائد الإلكترونات يمكنها تقدير أقل من ٠٫٠٠١ ميكروجرام من المبيدات الكلورينية ، بينما الكروماتوجرافى الورقى قادر على تقدير ٠٫١ ميكروجرام فقط من نفس المركبات . فإذا فرض اختيار طريقة مناسبة وحجم عينة مناسب (١٠٠ جرام) ، وكانت حساسية طريقة التقدير الكشف عن ٠٫٠٠١ ميكروجرام ، فإن معنى صفر التحمل فى هذه الحالة ٠٫٠٠٠٠١ جزء فى المليون ، ولو أمكن لأحد تقدير ٠٫٠٠١ ميكرجرام من مبيد ال د.د. ت ، فإنه يظل باقياً فى العينة ٢ × ١٠^١٢ لا يمكن تقديرها بهذه الوسيلة والإمكانيات .

ثانيا : أسس تحليل مستحضرات المبيدات Formulation

من البديهى أن تجهز المعامل لتكون قادرة على تحليل المبيدات المجهزة (المستحضرات) عند استلامها للعينات من أى مصدر ، بصرف النظر عن نوع المبيد والصورة النهائية له . وكلمة مبيد آفات Pesticide فى هذا المجال تشمل المبيدات الحشرية ، والفطرية ، والحشائشية ، والنيماتودية ، ومنظمات النمو وغيرها ، وكذلك المواد الجاذبة والطاردة ، بالإضافة للمواد المحسنة التى تضاف للمبيد الفعال . ومن أوائل البديهيات أن تجهز المعامل بوسائل الكشف الضوءلونية ، والكيميائية ، والطبيعية ، وهذا ما سنتناوله فى هذا الجزء .

١ – فلسفة تحليل مستحضرات المبيدات

(أ) التأكد من مدى مطابقة المستحضرات للمواصفات القياسية Quality Control

حيث يقوم مصنع التخليق أو التجهيز بتقريب وتحوير طريقة التحليل الكيميائى ، بحيث تكشف – وبسرعة وبكفاءة مقبولة – عن مدى مطابقة المستحضر للكيف المطلوب ، وغالباً ما يكون لكل مصنع وحدة أو أكثر ملحقة به ومجهزة لهذا الغرض .

(ب) المتابعة الدورية المنتظمة للتأكد من مطابقة المستحضر للمواصفات
Regulatory Control

ويكون ذلك عن طريق أخذ عينات دورية ومنتظمة من التحضيرات المختلفة بواسطة رجال المصنع ، وكذلك رجال المتابعة التابعين للوزراة أو الهيئة المعنية للتأكد من مدى مطابقة التحضير للمواصفات المسجلة للمبيد . وهذا يتيح الكشف عن أخطاء التحضيرات ، وتحديد إن كانت عارضة أم مقصودة ، كما يمكن الحكم على صلاحية التخزين أو وجود الغش التجارى .

(جـ) تدوين أو تسجيل النتائج الخاصة بالتحليل Reporting of results

يجب أن تسجل النتائج التى أسفرت عنها التحليلات بصفة منتظمة فى دوريات موثقة لهذا الغرض ، حتى تكون فى متناول كل شخص يعمل فى هذا المجال . وتقوم الشركات الكبيرة غالباً بتوزيع النشرات والنماذج المطبوعة لهذا الغرض .

(د) ربط طريقة تحليل المستحضرات وتقدير المخلفات
Formulation versus residue analysis

من الضرورى أن تتبع نفس طريقة تقدير المخلفات الصغيرة عند تحليل المستحضرات للتأكد من مواصفاتها . ومن الصعب تحقيق ذلك من الناحية العملية . ويفى بالغرض إيجاد طرق تحليل غير عالية الحساسية ، ولكنها سريعة ، وتنجز وتحقق الهدف المطلوب فى فترة بسيطة ، حيث يقوم المصنع بتجهيز ما يقرب من ١٠٠ تحضيرة فى اليوم الواحد . أما طريقة تقدير المخلفات الدقيقة Residues ، فتصبح ضرورية ، ويجب اتباعها إذا لم يكن هناك بديل لها ، أو إذا كان المستحضر الناتج سيخفف بدرجة كبيرة . وفى هذه الحالة لابد من إجراء عمليات تنقية أو تنظيف Clean- up للتخلص من الشوائب التى لابد أن تتدخل وتؤثر فى كفاءة التقدير ، وما يستتبع ذلك من أحكام خاطئة . أما فى حالة تقدير المستحضرات ، فليس هناك ضرورة لعملية التنقية .

٢ – تداول وتخزين العينات Sample handing and storage

من المتبع أن تجمع العينات بصورة منتظمة من أماكن تواجدها ، وترسل إلى معامل التحليل

المسجلة والمعروفة . وتأخذ كل عينة رقماً كوديا سريا ، كما يجب أن تكون العينة مصحوبة بتقرير من المشرفين على هذه العملية يتضمن مصدر ورقم العينة . وفى البداية يجب أن يتأكد الكيميائى من إحكام غلق العبوة وعدم حدوث أى نوع من الغش التجارى Tampering ، وعليه أن يقارن الرقم الموجود عليها بتقرير المشرف . وعلى سبيل المثال .. إذا ما تضمن التقرير أن العينة المطلوب الكشف عنها عبارة عن مخلوط يحتوى على الكبريت ، فإنه من الوهلة الأولى يتأكد الكيميائى أن لون العينة أصفر وعلى صورة مسحوق . فإذا كانت سائلة أو ذات لون مختلف ، كان ذلك دليلا مؤكداً على حدوث خطأ ما عند الجمع أو الترقيم ... والخطوة التالية بعد الفحص الأولى إعطاء العينة رقماً للتحليل خاصا بالمعمل Laboratory number ، ويسجل هذا الرقم . وبعد تعريف العينة تماماً توضع كل البيانات المتاحة فى دفاتر التحليل الخاصة بالمعمل ، فقد يحتاج إليها فى المستقبل . ويقوم الكيميائى بكتابة تقرير سريع ومفصل عن كل عينة ، ويقدم للجهات المسئولة والمعنية بالأمر .

ويراعى عند جمع العينات عدم الإسراف فى الكميات ، ويكتفى بالكميات التى تحقق الغرض ، حيث تكفى جرامات قليلة لعملية التحليل ، أما إذا كانت عينة المبيد يراد بها تمثيل عدة آلاف من الأطنان أو الجالونات ، فلابد من أن تكون كبيرة وبصورة مناسبة ، وممثلة لمجموع العينات مجال الدراسة ، مع الأخذ فى الاعتبار أن جزءاً واحداً من العينة سيظل فى المعامل وفى متناول أى محكمين آخرين . ويفضل جمع العينات فى أوان زجاجية محكمة الغلق تماماً ، وبعيداً عن أى مصدر للتلوث والأغطية الكاوتشوك لهذه الأوانى غير مناسبة ، خاصة فى حالة المحاليل والسوائل المركزة .

وبعد انتهاء التحليل وتدوين البيانات تحفظ بقية العينات التى حللت فى المعمل لفترة محددة ومعلومة ، فقد تؤدى الظروف للحاجة إليها فى حالة نشوء مشكلة ، وذلك للتأكد من نتائج التحليل ، وحتى يمكن الفصل عند حدوث منازعات بين الشركة المنتجة وجهات استخدام أو توزيع أو حفظ هذه المبيدات . وعندما تنقل العينات من المعمل يجب أن تدون فى أرقام ودفاتر خاصة لمعرفة أسلوب وطريقة الحفظ . وفى حالة التخلص من عينات التحليل يجب أن يتم ذلك ، بحث لا يتسبب ضرر لأى كائن حى بصورة أو بأخرى . ويتم ذلك بعمل حفرة خارج نطاق المدينة ، وتدفن بها هذه السموم ، ويهال عليها التراب ، كما يفضل وضع علامات تحذيرية زيادة فى الاحتياط .

وتخزن العينات التى انتهى تحليلها فى أماكن مغلقة وعليها نفس الأرقام والبيانات ، حتى يمكن للكيميائى الرجوع إليها عندما يستلزم الأمر . ويكون التخزين فى أماكن مظلمة ، حيث إن الضوء ودرجات الحرارة المختلفة تؤدى فى معظم الحالات إلى تغير فى التركيب الكيميائى للمبيد ، وقد تحدث تفاعلات داخلية تنتج ممثلات مختلفة . ومن الثابت أن الحرارة والبرودة تسبب تطاير المذيب أو إعادة تبلور المادة الفعالة من السائل الموجودة فيه . ومن الأفضل إجراء عمليات التحليل فور وصول العينات لمعمل التحليل مباشرة .

٣ ــ استخلاص وفصل العينات **Extraction and Separation procedures**

القرار الأول الذى يجب أن يتخذه الكيميائى هو تحديد الطريقة المناسبة لتحليل العينة

ومعظم العينات يمكن تحليلها مباشرة بدون عملية استخلاص ، بينما هناك كثير من الأسباب تحتم عملية الاستخلاص فى العينات الأخرى ، كما فى المخاليط التى يجب فصل مكوناتها أولا بطرق الفصل الكروماتوجرافى . ومن أشهر طرق الاستخلاص تلك التى يستخدم فيها جهاز « سوكسلت » مع أحد المذيبات العضوية المتطايرة . وفى التقدير اللونى لمبيدات الملاثيون ، والباراثيون ، والبارانيتروفينول يجهز مستخلص كحولى للتحليل . ولابد من تجهيز مستخلصات فى حالة مساحيق التعفير إذا أريد تقديرها بالطرق اللونية أو الضوئية . وتتوقف كفاءة التقدير ـ لحد كبير – على مدى التوفيق فى اختيار المذيبات المناسبة ، والتى تتحدد بدرجة الذوبان ، ودرجة الثبات والتطاير ، والنقاوة والثمن .. ومن أحسن المذيبات للتقدير بالأشعة فوق البنفسجية : الأسيتونتريل ، والسيكلوهكسان ، والميثانول . ومن أحسن طرق الفصل نذكر أعمدة الكروماتوجرافى . وعلى سبيل المثال .. يمكن فصل مكونات مخلوط من مبيدات ال د .د .ت ، الألدرين ، والديلدرين ، والأندرين ، ومشابه جاما سادس كلورور البنزين بوضع العينة فى عمود يحتوى على حمض السيليسليك Silicilic acid .

ثم يزاح مخلوط المبيدات باستخدام مذيبات النتروإيثان والهكسان . ويؤدى اختلاف درجة ذوبان المركبات فى المذيبين المذكورين إلى اختلاف درجة تحركها فى العمود ، وبالتالى يمكن فصلهما كلية ، حيث تجمع المترشحات وتقدر بالطريقة المناسبة .

وفى حالة عينة تحتوى على مبيد عضوى مخلوط مع الكبريت ، فإنه يمكن فصلهما بغسل عينة موزونة بمذيب الأسيتون المشبع بالكبريت لإزالة المبيد العضوى ، وبعد تجفيف المتبقى يوزن ويغسل بثانى كبريتور الكربون الخالى من الكبريت ، ومن الوزن الجاف المتبقى يمكن معرفة كمية الكبريت التى كانت فى العينة الأصلية .

ولا يكون الفصل ضروريا إذا استخدمت طرق متخصصة Specific لتقدير المبيد فى المخلوط ، بشرط عدم حدوث تداخل بين المركبات بما يؤثر على كفاءة التقدير ، ومثال ذلك مخاليط المبيدات الفوسفورية والمبيدات الكلورينية .

ومثال آخر لأهمية الفصل عند تقدير البيرثرين المخلوط بالمنشط المعروف « البيرونيل بيوتوكسيد » ، حيث إن تحليل أحدهما فى وجود الآخر يخلق كثيراً من المشاكل ، لذلك وضعت طريقة خاصة لفصلهما وتقديرهما استخدمت فيها وسائل مساعدة للفصل الكروماتوجرافى ، وحدث نفس الشيء لفصل مبيد الروتينون عن المركبات الموجود معه .

٤ – أنواع التحليل Types of analysis

يمكن القول بوجه عام إن تحليل مستحضرات المبيدات يشتمل على ثلاث طرق رئيسية هى : الطرق الطبيعية ، والكيميائية ، واستخدام الأجهزة فى التقدير ، كما تشمل بعض وسائل التقييم الحيوى

واختبارات قياس الجودة والتأكد من المواصفات .

(أ) الطرق الطبيعية Physical methods

وهى تمثل الطرق الخاصة بفصل وعزل المبيدات طبيعيا ، دون إحداث أية تغيرات كيميائية بها ، كما فى طرق الاستخلاص والفصل الكروماتوجرافى . ومثال ذلك : فصل الكبريت من المساحيق المحتوية عليه بالاستخلاص البسيط ، ثم تبخير الزيت ، ووزن الكبريت ، وحساب المحتوى الكبريتى فى العينة . ويفضل الفصل الكروماتوجرافى عند تحليل المبيدات الكلورينية ، مثل : الألدرين ، والـ د . د . ت .

(ب) الطرق الكيميائية Chemical methods

وهى تعتمد على إحداث تغير كيميائى فى المركب يمكن قياسه عن طريق اللون مثلاً ، وبذلك يمكن رسم علاقة بين تركيزات المبيد والتغير الناتج . ومن أكثر الطرق شيوعاً مع مستحضرات المبيدات طريقة التحليل اللونية ، وتحويل المركبات الكلورينية إلى كلورين غير عضوى ، أو تقدير الغاز المنطلق من التفاعل ، أو تقدير ناتج التحول الكيميائى بطريقة كمية . ومعظم المبيدات الفوسفورية تتفاعل كيميائيا لتعطى مادة قياسية يمكن قياسها ، ومثال ذلك مبيدا الباراثيون ، والميثيل باراثيون اللذان يعطيان عند التحليل القلوى مركب البارانيتروفينول ذا اللون الأصفر الذى تتناسب كثافته مع التركيز .

ويتحلل مبيد الملاثيون قلويًا ، وينتج مركب الداى ميثايل فوسفات الذى يعطى معقداً نحاسيا أصفر ذائباً يتخذ كأساس للتقدير . وفى حالة المبيدات الفطرية من مجموعة الداى ثيوكاربامات يؤدى التحلل القلوى لإنتاج غاز ثانى كبريتور الكربون الذى يقدر كيماويًا بالتنقيط باليود .

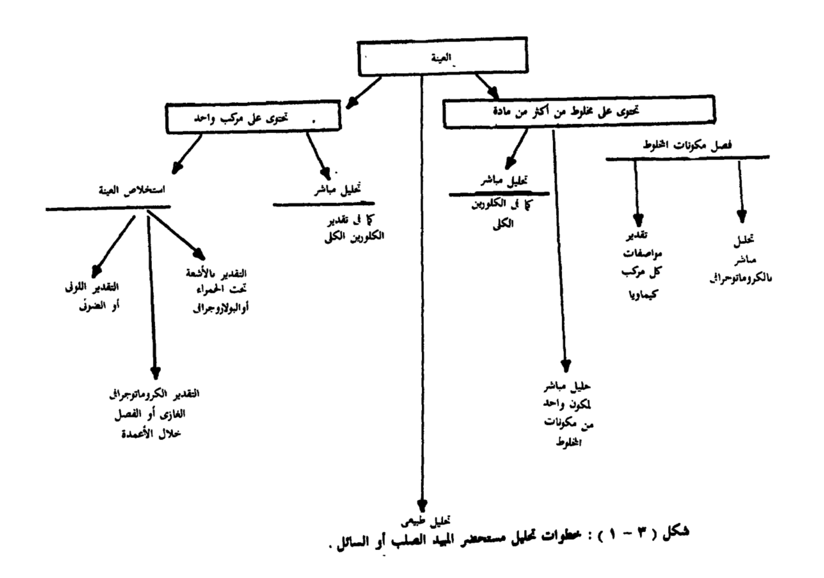
(جـ) طرق استخدام الأجهزة Instrumental methods

وهى تشمل علاوة على الطرق اللونية طرق استخدام الأشعة فوق البنفسجية ، والأشعة تحت الحمراء ، والكروماتوجرافى الغازى وغيرها .

والشكل (٣ ــ ١) يوضح خطوات تحليل مستحضر المبيد الصلب أو السائل .

(د) التقييم الحيوى Bioassay

ويستخدم على نطاق صغير فى تحليل مستحضرات المبيدات ، وعلى نطاق أكبر فى تحليل المخلفات ، وفيه يستعمل العديد من الكائنات الحية ، مثل : يرقات الناموس ، والذباب المنزلى ، وذبابة الدروسوفيلا ، وبعض حيوانات البحر المالح وغيرها . كما تستخدم بعض أنواع من النباتات للكشف عن وجود مبيدات الحشائش ومنظمات النمو . وهذه الطريقة تحتاج لأعداد كبيرة من المكررات ، حتى يمكن إجراء التحليل الإحصائى للناتج ، وكذلك تجب تربية سلالات حساسه من كل كائن فى المعمل تحت ظروف قياسية ، ومع ذلك فإن هذه الطريقة مازالت غير شائعة فى معامل التحليل ، بالرغم من كفاءتها .



شكل (٣ - ١) : خطوات تحليل مستحضر المبيد الصلب أو السائل .

(هـ) اختبارات الجودة Quality tests

من الضرورى إجراء اختبارات للتأكد من ثبات Stability المستحضرات تحت الظروف المختلفة . وبوجه عام تختبر كفاءة المستحلبات المركزة والمساحيق القابلة للبلل لمعرفة مدى انتشارهما فى الماء بعد إضافة المواد الناشرة والمستحلبة وزمن بقاء المحلول أو المادة الصلبة منتشرة فى الماء . وهذه الاختبارات متفق عليها دوليا ، وتجرى بطرق قياسية ، ولكنها فى معظم الأحيان تعتمد على حكم القائم بالتحليل . كما أنّ مساحيق التعفير تعطى أحسن النتائج عندما يكون قطر الحبيبه ١٠ — ٥٠ ميكرون ، حيث تكون لها درجة التصاق كبيرة بالسطوح المعاملة .

قائمة العاملين بمعمل تحليل المبيدات

١ — مدير المعمل ، ويكون حاصلا على دكتوراه فى الكيمياء .

٢ — المسئول عن معمل الاستخلاص يكون حاصلاً على بكالوريوس ، الكيمياء ، ويعاونه عاملان .

٣ — المسئول عن معمل تنظيف العينات ، ويكون حاصلاً على بكالوريوس كيمياء .

٤ — المسئول عن معمل التقدير الحيوى ، ويكون حاصلاً على بكالوريوس حشرات .

٥ — المسئول عن معمل التحليل ، ويكون حاصلا على بكالوريوس الكيمياء .

٦ — المسئول عن معمل الـ Spectrophotometry ، ويكون حاصلاً على ماجستير كيمياء أو طبيعة .

٧ — مسئول عن المكتبة الملحقة بالمعمل ، علاوة على اثنين من السكرتارية .

٨ — المسئول عن تنظيف الأدوات وحجرة العينات ، وهما اثنان مساعدا معمل .

٥ — مستقبل تحليل تجهيزات المبيدات

(أ) تعقيد عملية التحليل Complexity of Analysis

لوحظ فى السنوات الماضية أن تعقيدات وصعوبات تحليل عينات المبيدات تزداد بشكل خطير حيث يعرض فى الأسواق العديد من المخاليط ، وبعضها يحتوى على ثلاثة أو خمسة مبيدات والمستحلبات أكثر شيوعاً من مساحيق التعفير . ولقد أدى تحسين المواد المستحلبة إلى ظهور تجهيزات سائلة كثيرة ، ونظراً لأن القائمين بشئون مكافحة الآفات يفضلون المستحلبات لسهولة الرش عنه فى حالة التعفير ، نظراً للمزايا الكثيرة للرش .

(ب) تركيب المذيب Solvent Composition

هذا العامل يهمل تماماً عند إجراء عمليات التحليل ، ومثال ذلك زيوت الرش الشتوية التى يجرى

تحليلها لمعرفة نسب المكونات غير المكبرتة ، وذلك بتقدير المحتوى العطرى والأليفاتى للزيت ، وعلاوة على ذلك ، فإن تركيب المذيبات العضوية فى المستحلبات المركزة لايؤخذ فى الاعتبار عند وضع برنامج التحليل . ولقد سجل حدوث كثير من التشوهات على النباتات التى ترش بهذه المواد نتيجة لوجود مذيبات عضوية غير مناسبه فى المستحضرات ، مما يحتم ضرورة الاهتمام بتركيب المذيب العضوى . ويساعد فى تحقيق ذلك الأجهزة والطرق الحديثه ، مثل الكروماتوجرافى الغازى . ويمكن مع تحليل تركيب المذيب تقدير نوعية التحضير Quality ، بحيث يشمل التحليل المواد المضافة للمبيد والمحسنة لصفاته الإبادية ، مثل : المواد المستحلبة ، والمواد الناشرة ، والاصقة .. إلخ .

ثالثا : أسس تقدير مخلفات المبيدات Reaidue analysis

يختص هذا الجزء بأربع نقاط هامة تحدد مدى نجاح عملية التقدير ، وهى : التجارب الحقلية — طرق ماقبل التحليل — طرق القياس — وأخيراً التوصيات .. وسنتناول هذه العوامل بشىء من التفصيل كما يلى :

١ — التجارب الحقلية Field Experinent

من الناحية العملية فإن طريقة تقدير مخلفات المبيدات على النباتات أو الحيوانات المعاملة تهدف أساساً إلى خدمة المستهلك ، والحفاظ على سلامته وصحته ، لذلك تقوم الجهات المعنية بإعداد طرق متخصصه للكشف عن الجرعات الصغيرة لشتى صور ومستحضرات المبيدات . وعادة تقوم شركات تصنيع المبيدات بهذه المهمة تسهيلاً منها واختصاراً لوقت الأجهزة المحلية فى البحث عن طريقة مناسبه لتقدير المخلفات ، وكذلك الحد المسموح به منه ، دون الإضرار بالمستهلك . وفى هذا المجال لابد أن يحرص كل من الكيميائى والرجل المسئول عن التجارب الحقلية على مراعاة الاعتبارات التالية .

(أ) مسئوليات الكيميائى Responsibilities of chemist

يجب أن يراعى الكيميائى العديد من الاعتبارات قبل استخدام المبيد ميدانياً، سواء بالرش على النباتات أم قبل معاملة الحيوانات به ، وعليه أن يعقد اجتماعاً مشتركاً مع الحشرى ، والمشتغل ، والمتخصص فى أمراض النباتات قبل أن يخطط لتجربة المخلفات فى الحقل .. ومن هذه الاعتبارات ذات الأهمية القصوى :

١ — الصفات الطبيعية والكيميائية للمبيد .

٢ — تقدير معدل تحلل وانهيار المبيد على أو فى المحاصيل أو الحيوانات المعاملة .

٣ — النشاط الجهازى للمبيد ، ومدى تحوله داخل أنسجة النبات أو الحيوان إلى مكونات أشد سمية .

٣ ــ طحن العينة فى وجود المذيب الواحد ، أو مخلوط من عدة مذيبات .

وكل طريقة من هذه الطرق نفترض درجة عالية لذوبان المبيد فى المذيب المستخدم .

١ - الاستخلاص Sample Extraetion

الغسيل المباشر للعينة كلها بالمذيب المناسب ، والتى يطلق عليها Stripping تعتبر من أقدم الطرق ، بالرغم من سرعتها وبساطتها ، إلا أن لها عيبين رئيسيين ، حيث إنها تكون ممثلة ، ولكن بدرجة محدودة لمستخلص العينة ، كما أنها غير قادرة على استخلاص المبيد الجهازى الذى يسرى فى العصارة النباتية . وتفيد هذه الطريقة فى حالة تقدير المخلفات على السطوح الناعمة للثمار فقط .

أما الطريقتان الثانية والثالثة ، فهما يتضمنان طحن العينات مع مذيب واحد أو أكثر ، ويطلق عليها الاصطلاح Tambling . وترتبط كفاءة الاستخلاص بزيادة كمية المادة المستخلصة . وهذه الطرق تفوق الطريقة الأولى . وبغض النظر عن طحن العينة مع أو بدون كبريتات الصوديوم اللامائية ، فإن الطحن فى وجود المذيب المناسب يحقق العديد من المزايا ، نذكر منها :

(أ) من أكبر الصعوبات التى يجب التغلب عليها تكوين مستحلبات دائمة مع الماء الموجود بصورة مرتبطة مع العينة ، والذى ينفرد خلال عملية الطحن فى الخلاط . وهذه المستحلبات تقلل من كفاءة الاستخلاص ، خاصة مع العينات المجمدة أو المواد الغذائية المحفوظة ، وبذلك تقل نسبة الاسترجاع . وهذا دعا الباحثين إلى بذل الجهد لتلاشى تكوين هذه المستحلبات أو كسرها عندما تتكون . ومن أبسط وسائل التغلب على هذه المشكلة هو التخلص من الماء الزائد عن طريق إضافة كبريتات الصوديوم اللامائية ، أو وضع مذيب آخر ، مثل الأيزوبروبانول الذى يؤدى إلى إذابة كل من المذيب المستخدم فى الاستخلاص والماء المنفرد من النسيج النباتى .

(ب) أيد كثير من الباحثين فكرة المذيب المرافق أو المساعد Co- Solvent ، وخاصة مع الخضروات الطازجة والمجمدة المحتوية على كميات محسوسة من الماء فى المستخلص . وهذه الطريقة ليست ضرورية على الخضروات والثمار الجافة ، وكذلك المجموع الخضرى ، والمحاصيل الزيتية .. أما عن استخلاص المبيدات من التربة ، فلم تتقدم كثيراً ، نظراً لحدوث كثير من التغيرات الكيميائية التى تؤثر على مدى الادمصاص ، كما أن اختلاف معدل الرطوبة فى التربة يؤثر على قدرتها الادمصاصية . ويؤدى استخدام المذيب ذى الدرجة العالية من القطبية مثل الأسيتون ، إلى الحصول على معدل استرجاع كبير لكثير من المركبات . والاستخلاص من التربة بواسطة ١٠٪ أسيتون أعطى نتائج ممتازة لاستخلاص كثير من المبيدات بدون حدوث تداخلات كثيرة مع المركبات الأخرى .

(جـ) يعتمد فصل المبيدات من الأنسجة الحيوانية لحد كبير على الصفات الكيميائية للمادة المراد

تقدير مخلفاتها ، فالمركبات الثابتة فى الوسط القلوى يتم فصلها بعملية تصبن مباشر واستخلاص عادى بواسطة مذيب أيدروكربونى . أما المركبات غير الثابتة فى الوسط القلوى يفضل أن تستخلص فى البداية بواسطة المذيب المناسب ، وتفصل بعد ذلك بواسطة التحلل فى وسط حمضى ، أو تفصل تبعاً لطريقة أعمدة Davidow (١٩٥٠) ، وتطحن الأنسجة الحيوانية مباشرة بكبريتات الصوديوم اللامائية التى تسبق الاستخلاص .

(د) يؤدى فصل المخلفات الذائبة فى الماء من المحاصيل المعاملة إلى ظهور بعض الأخطاء عند استخدام الماء فى الاستخلاص ، حيث إن تأثير التخفيف الناتج من ماء المحصول نفسه يختلف من محصول لآخر ، ومن عينة لأخرى ، وهذا هو المصدر الأول للخطأ فى التقدير . وطحن العينة التى تحتوى على مركبات تذوب فى الماء بواسطة الكلوروفورم يعتبر طريقة فعالة للاستخلاص .

٢ - تخزين العينة Sample Storage

بعد الاستخلاص يجب تخزين العينة المستخلصة تحت الظروف المناسبة التى لاتؤدى إلى حدوث أى تغيرات أو فقد فى المبيد حتى تتم عملية التحليل . وفى حالة وجود عدد كبير من العينات يمكن تخزينها لمدة تتراوح من ٦ أشهر إلى سنة . والمبيدات الفوسفورية أكثر حساسية للانهيار والتطاير خلال فترة التخزين ، بالمقارنة بالمبيدات الكلورينية التى تخزن على درجة ٤٠° ف فى أوان مغلقة دون فقد أو انهيار محسوس . أما المبيدات الفوسفورية العضوية ، فتحفظ مستخلصاتها فى أوان مغلقة تحت ظروف التجمد ، ولو أن هناك بعض التقارير التى تشير إلى تحلل بعض المبيدات الفوسفورية على درجة الصفر الفهرنهيتى ، فقد لوحظ أن الكلوروفورم وإيثير البترول فى المستخلصات يحدث لهما تبخير حتى لو خزنت على درجة حرارة ٣° م .

٣ - تنظيف أو تنقية العينة Clean-up or Purification

فى العادة تؤخذ العينة من الثلاجة المخزن فيها قبل يوم واحد من التحليل حتى تذوب على درجة ٤٠° م ، وتأتى بعد ذلك أهم خطوة ، وهى تنظيف المستخلص ، أى عزله عن أجزاء النبات أو الحيوان الموجود بها بواسطة المذيب المناسب . ومعظم طرق التنظيف المذكورة فى المراجع مبنية على واحد أو أكثر من الطرق التى ذكرها Bann (١٩٥٧) ، وهى :

١ ـــ الفصل الكروماتوجرافى باستخدام مواد ذات قدرة ادمصاصية متخصصة .

٢ ـــ الفصل الكيميائى عن طريق الأكسدة ، أو الاختزال ، أو التصبن ، أو التحلل المائى دون إحداث أى تغير كيميائى فى المركب نفسه .

٣ ـــ الفصل الطبيعى بواسطة طريقة التوزيع الجزئى فى المذيبات ، أو التقطير بالبخار ، أو التجمد .

٤ ــ سمية المبيدات للثدييات ، وخطورة ذلك على القائمين بعملية الرش ومعرفة الاحتياطات الواجبة .

٥ ــ الحد المسموح بوجوده فى المحاصيل الزراعية الناتجة حسب تقرير إدارة الأغذية والعقاقير بأمريكا .

٦ ــ سهولة الحصول على طريقة عملية ومعتمدة لتحليل مخلفات المبيد .

(ب) مسؤوليات المشتغل بالحقل **Responsibilities of Field worker**

المشتغل فى الحقل سواء أكان حشريًا أم متخصصاً فى أمراض النباتات ، وبعد التأكد من أهمية وفائدة علاج النباتات المزروعة بالكيميائيات عليه أن يأخذ فى اعتباره ــ وتحت مسئوليته ــ الاعتبارات التالية ، كما يحدد بنفسه ــ وعلى مسئوليته ــ النقاط التالية :

١ ــ الأهمية الاقتصادية للمبيد المستخدم ، والتأثيرات على النبات المراد معاملته .

٢ ــ طريقة وعدد مرات استخدام المبيد .

٣ ــ تصميم التجربة .

٤ ــ طريقة أخذ العينات ، وعددها ، وتقسيمها ، وتجزئتها

٥ ــ كيفية تخزين العينات

(جـ) التنسيق بين الكيميائى والمشتغل بالحقل

يجب أن يكون هناك تنسيق كامل ومحكم بين الكيميائى الذى يقوم بتحليل العينات والمسئول عن تجارب الحقل من حيث عدد العينات وكيفية أخذها ، وهذه تعتمد ــ لحد كبير ــ على نوع المبيد ، ونوع المحصول ، وحجم قطعة التجربة كما يجب أن يكون هناك اتفاق على كيفية أخذ العينات ، وتجزئتها ،وإستخلاصها، وتخزينها . وهذه عمليات حيوية أساسية قبل القيام بتحليل العينة كيميائيا .

(د) اعتبارات ومشاكل متعلقة بتحديد كفاءة تقدير مخلفات المبيدات

١ ــ عند تناول تقدير مخلفات المبيدات العادية (غير الجهازية) ، فإن المجهود الأول يجب أن يتركز على المحاصيل العريضة الأوراق ، أو ذات السطوح الكبيرة لكل وحدة وزن رطبة . أما بالنسبة للمحاصيل ذات الأسطح الناعمة الملساء ، مثل : الطماطم ، والبطيخ ، والتفاح ، فليس هناك مجال لتضييع الوقت عند دراسة مخلفات المبيدات عليها . كما أن المبيدات القابلة للذوبان في الزيوت قد تتركز متبقياتها فى الأنسجة الزيتية للنبات ، وتسبب مشكلة تحتاج لعناية خاصة عند تقدير المخلفات .

٢ ــ تمثل المبيدات الجهازية مشكلة فى غاية الخطورة من جهة مخلفاتها ، حيث إن هذه المواد لاتسلك الطريق المعروف . فالمبيدات الجهازية عند وضعها فى التربة تنتقل من منطقة

المجموع الجذرى إلى المجموع الخضرى بعد فترة من الوقت ، دون أن تتأثر بالعوامل الجوية .

٣ ـــ بالنسبة لعدد مكررات التجارب الحقلية يجب تحديدها ـــ وبدقة ـــ فى التجارب الخاصة بتقدير مخلفات المبيدات على المحاصيل المختلفة . ويتوقف عدد المكررات على الناحية الاقتصادية ، ومدى الدقة المطلوبة فى الدراسة والنتائج . وعادة يكتفى بثلاثة مكررات لكل معاملة ، حيث إن الزيادة فى عدد المكررات تؤدي إلى زيادة العينات وزيادة عدد مرات الاستخلاص .

٤ ـــ يجب أخذ العينات بطريقة ممثلة وغير متحيزة . ويتم ذلك بواسطة شخص متمرس ذى خبرة خاصة في هذا المجال . ومن المعروف أن عمليات التحليل الكيميائى لمخلفات المبيدات لاتخلو من جهد ، علاوة على التكاليف العالية ، لذلك فإن صلاحية العينة المأخوذة تعتبر من أهم الخطوات التي تؤثر على التحليل الكيميائى ، وهذه هى أهم النقاط الواجب مراعاتها عند أخذ العينات :

(أ) يجب أن تكون العينة صالحة Valid ، أى تؤخذ ويتم اختيارها بطريقة معينة ، بحيث تكون كل وحدة من مادة العينة ممثلة للمجموع الكلي للعينة ، وهذا مايعرف بعشوائية العينة ، حيث تكون هناك فرص متكافئة لأى من وحدات المجموعة ، مثل أوراق النبات الواحد .

(ب) يجب أن تكون العينة ممثلة للمجموع ، فهى ليست مأخوذة بطريقة عشوائية فحسب ، بل إنها أيضاً مأخوذة بحجم وتركيب كفيلين بجعل الفروق بين عينة وأخرى من نفس المجموع غير جوهرية . ومن المؤكد عدم إمكان أخذ عينة ممثلة تماماً للمجموع الذى تمثله .

(جـ) مما لاشك فيه أن الاختلافات الموجودة بين عينة ، أخرى ، وبين قطعة تجريبية وأخرى مزروعتين بمحصول ورق من ناحية تقدير المخلفات تكون أكبر كثيراً من الاختلافات التى توجد بين عينات ثمار التفاح أو البرتقال ، وذلك بسبب المساحات الكبيرة غير المتجانسة من أوراق النبات المعرض للمبيد .

٢ – طريقة ما قبل التحليل النهائى Pre - analysis

بعد اختيار وأخذ العينة العشوائية الممثلة للمجموع ، والمراد تقدير مخلفات المبيدات فيها أو عليها ، فإن المشكلة الكبرى التالية تتمثل في كيفية عزل المبيد ونواتج تمثيله من كل مايحيط به فى العينة المأخوذة . وطريقة الاستخلاص يجب أن تكون مناسبة ودقيقة ، بحيث تعكس تماماً مستوى المبيد فى العينة . ولقد اقترح Bann سنه ١٩٥٧ ثلاث طرق لعزل المبيدات ، وهى :

١ ـــ غسل كل العينة بالمذيب المناسب .

٢ ـــ طحن العينة مع كبريتات الصوديوم اللامائية ، ثم استخلاصها بالمذيب المناسب .

وستتكلم عن كل من هذه الطرق بإيجاز فيما يلي :

الفصل الكروماتوجرافى Chromatographic Separation

ويشمل الأعمدة الكروماتوجرافية والورق الكروماتوجرافى :.

أعمدة الكروماتوجرافى Column Chromatography

كثير من مواد الادمصاص لها درجات مختلفة من القطبية . واختيار مادة الادمصاص المناسبة يعتمد لحد كبير على قطبية المركب نفسه . فالمركبات ذات القطبية المنخفضة يمكن فصلها عن المواد الموجودة فى المستخلص ولها قطبية عالية باستخدام أنواع مختلفة من مواد الادمصاص . أما الكيميائيات ذات القطبية المساوية أو الأكثر من تلك الموجودة معها المستخلصات فيمكن تنقيتها باستخدام مواد لها قابلية كبيرة لادمصاص المركب المطلوب عزله ، حيث يسمح للمواد المتداخلة بالنزول من العمود وترك المبيد فيه . وبإضافة كمية كبيرة من مذيب قطبى نحصل على المبيد محل الدراسة والتقدير .

ورق الكروماتوجرافى Paper Chromatography

تستخدم هذه الطريقة عندما يحتوى المستخلص على مركبات غير معروفة فى حالة احتواء العينة على أكثر من مبيد واحد . وهى سهلة التطبيق وبسيطة ، كما أنها على درجة عالية من الحساسية ، ولها القدرة على فصل وتعريف العديد من المركبات .

الكروماتوجرافى الغازى Gas Chromatography

وفيها يتم فصل المركبات وهى على حالة غازية (أبخرة) تتوزع بين وسط ثابت وآخر متحرك هو الغاز . وفى حالة GLC فإن الوسط الثابت يكون سائلاً غير متطاير موزعاً على وسط صلب . وتجب معرفة الاصطلاح Retention Volume VR وهو عبارة عن حجم الغاز اللازم لفصل المركب ، ويحسب من المعادلة : E_c T_R V_R ، حيث إن T_R هى Retention time أو الوقت اللازم حتى يصل المنحنى الخاص بالمركب العضوى إلى قمتة . أما الـ F_c عبارة عن الـ Flow rate الخاص بالغاز الحامل للعينة تحت الضغط المعين والحرارة المعينة المضبوط عليها الجهاز ، ولكل مبيد ظروف خاصة للفصل.

الفصل الكيميائى Chemical Removal

عندما يكون الفصل الكروماتوجرافى غير كاف ، نظراً لدخول بعض المواد الغريبة فى تفاعلات كيميائية مع الأحماض والقواعد والمواد المؤكسدة معطية نواتج تختلف فى درجة ذوبانها عن المركب المراد تقديره .. وهناك العديد من الطرق الكيميائية نذكر منها :

Oxidation الأكسدة

فى بعض الأحيان تحدث أكسدة لمحاليل الفصل الجزئى ، وتعطى مستخلصات مناسبة تنتج أنواعاً مختلفة من المركبات العديمة اللون أقل تداخلاً فى عملية تقدير وفصل المركب المطلوب ، ويمكن فصلها عنه . وفى هذه الحالة فإن المركب نفسه يجب أن يكون غير قابل للأكسدة . وهذه الطريقة تفيد فى التخلص من كثير من المركبات التى تتداخل فى عملية التقدير . وقد تلجأ لأكسدة المركب ، بحيث يعطى مشتقات يمكن فصلها بسهولة عن أنسجة النبات أو الحيوان . وفى المبيدات الفوسفورية نجد أن كثيراً منها فى حاجة إلى الأكسدة ، خاصة عندما يكون قياسها معتمداً على تثبيط نشاط إنزيم الكولين إستريز . وبعض المبيدات عندما تستخدم على النباتات فى حالتها الأصلية وبدون أكسدة تكون مثبطات ضعيفة للكولين إستريز . ويمكن عمل أكسدة خارجية للمبيدات بواسطة حمض فوق الخليك أو غيره من المواد لتكوين نواتج التأكسد النهائية .

Saponification التصبن

إذا كان المطلوب تحليل كيميائيات ثابتة فى القلويات ، فإن التصبن مع الكحولات يكون طريقة فعالة جدا لتنظيف العينات التى تحتوى على جلسريدات كبيرة . وعندما يكون المركب غير قابل للأكسدة ، فإن كثيراً من المواد المتداخلة غير المشبعة يمكن التخلص منها بأكسدتها وجعلها أقل ذوباناً فى العديد من المذيبات العضوية .

Hydrolysis التحلل المائى

التحلل المائى بواسطة الأحماض القوية يعتبر من أحسن طرق الفصل خلال الأعمدة . ولقد استخدم Hoskins & Messenger عام ١٩٥٠ مخلوطاً من حمض الكبريتيك المركز والمدخن بنسبة ١ : ١ مع الأنسجة النباتية .. ولقد استخدم Gunthu& Blinn عام ١٩٥٠ ، ١٠٠٪ من حامض الأيدروكلوريك لتقدير الباراثيون . ولقد وجد أن اللندين ثابت ثباتاً كيمياوئيا فى وجود ٣٠٪ حمض كبريتيك مدخن

Reduction الاختزال

تستخدم هذه الطريقة لفصل المركب وبسهولة . وعند تقدير الباراثيون يؤدى الزنك وحمض الكلوردريك إلى اختزال مجموعة النيترو فى الجزئ وتحويلها إلى صورة الأمينو ، ثم تكوين معقد مع ملح الديازونيوم .

Physical Separation — الفصل الطبيعى

Solvent partition — الفصل الجزئى

تنظيف العينات بالفصل الطبيعى يعطى كثيراً من المميزات ، وخاصة عندما يكون ذوبان المبيد فى أحد المذيبات أكبر من المذيب الآخر ، بينما الشوائب الموجودة تذوب فى المذيب الآخر . ويستحسن أن يكون المذيبان المستخدمان غير قابلين للامتزاج مع بعضهما ، بينما يذوب المبيد فى الاثنين معاً ، ولكن لكل منهما أفضلية للذوبان فى أحد المذيبات . ولقد أثبتت هذه الطريقة نجاحاً كبيراً فى فصل المبيدات من عينات الدهون والشموع . والصبغات الموجودة فى المستخلصات النباتية يجب التخلص منها قبل عملية الفصل الجزئى ، حيث إنها تتجزأ وتتوزع فى كلتا الطبقتين بدرجات كبيرة .

Steam distillation — التقطير بالبخار

يعتمد على تطاير بعض المبيدات أو نواتج تحللها ، والتى تسمح بفصلها عن المركبات الأخرى الأقل تطايراً .

Freeznig or Crystallization — التجمد أو التبلور

عند وجود الدهون أو الشموع فى المستخلصات يمكن ترسيبها من المستخلصات بعد تركيزها وذلك بغمسها فى حمام من الاسيتون المثلج .

Biological actiity — التحلل البيولوجى

يمكن التخلص من الدهون بوضع العينة مع إنزيم معين مثل الإنزيم الموجود فى غدة البنكرياس ، والذى يمكنه إزالة ٥ جم من الدهون ، حيث تتخلص من ١٠٠ ملليجرام كل ٤٨ ساعة من التحضين .

٣ – طرق القياس — Analytical measurements

(أ) طرق القياس الضوئى — Photometric

تعتمد هذه الطرق على الامتصاص المتخصص للطاقة الإشعاعية المنبعثة بواسطة المواد الكيميائية ، وتشمل الأشعة فوق البنفسجية ، وكذلك المرئية أو تحت الحمراء ، وهى معروفة بشدة حساسيتها وتخصصها . ومناطق الضوء المرئى والأشعة فوق البنفسجية أكثر شيوعاً عند تحليل معظم المبيدات ومخلفاتها فى المواد الغذائية ، نظراً لأن قدرتها الادمصاصية كبيرة .. وسنلقى بعض الضوء على الطرق المتابعة للقياس فيما يلى :

الأشعة فوق البنفسجية Ultraviolet

وهى تختص بقياس المركبات الأصلية أو المتحولة التى تمتص الأشعة فوق البنفسجية ، حيث تكون لها قدرة امتصاص عالية ، أما المواد ذات القدرة المنخفضة ، فيمكن إضافة بعض المواد الصبغية إليها Chromophore حتى يتحول المركب إلى صورة أخرى أكثر حساسية للأشعة فوق البنفسجية . وهذه الطريقة سريعة وحساسة ، إلا أنها تحتاج لتنظيف العينة بدرجة كبيرة .

الضوء المرئى Visible

وهى أكثر الطرق شيوعاً فى القياس الضوئى ، وفيها تستلزم إضافة أو العمل على تكوين المجاميع الصبغية Chromophoric groups للمبيد أو العينة الغذائية المحتوية عليها ، حتى يحدث تفاعل لونى يمكن قياسة فى الضوء المرئى العادى .

الأشعة تحت الحمراء Infrared

وهى من الطرق الممتازة لتعريف مختلف المركبات الكيميائية نظراً لأن امتصاص الطيف لكل مركب أو جزىء ثابت دائماً ومتميز Unique . وقد أمكن بواسطتها تقدير العديد من المبيدات الكلورينية فى النسيج الخام المحتوى عليها ، كذلك لفصل وتعريف العديد من المركبات المتخلفة فى الثمار والتربة . ولقد استخدم weig وآخرون الكروماتوجرافى الغازى كوسيلة لتنظيف العينات ، ثم قدر المخلفات كميًّا بالقياس الضوئى باستخدام الأشعة تحت الحمراء .

الطرق الفلومترية والنفلومترية Nephelometry & Fluorimetry

فى الطرق الفلومترية يجب أن يحتوى المركب على مجاميع جزئية مناسبة وحساسة للتحول إلى أيونات منتشرة وهائجة excited ، وهذه تقدر بالفلورسينس لمدة بسيطة من الوقت . أما الطرق النفلومترية ، فلم تستخدم حتى الآن فى تقدير مخلفات المبيدات ، نظراً لحاجاتها إلى معلق متجانس وثابت . وفى طريقة الفلورسنت نجد أن المادة تكون لها هذه الخاصية عندما تعطى إلكترونات نشيطة فى زمن ضئيل جدا من الثانية . ويمكن جعل المادة ذات صفة فلورسنية بجعلها تمتص الإشعاع . وبوجه عام لايمكن إحداث هذه الظاهرة فى المركبات التى تقع حزم الامتصاص الخاصة بها فى المنطقة القصيرة للضوء الخاصة بالأشعة فوق البنفسجية . ومعظم المركبات الأليفاتية ليست فيها هذه الصفة على الإطلاق . وتغيير البنزين إلى هكسان حلقى يزيد من خاصية الإشعاع .

(ب) طرق القياس الكهربى Electrometric

تستخدم هذه الطرق على نطاق واسع لقياس مخلفات المبيدات الدقيقة فى الفواكة والخضروات ، وهى تشمل الطرق الأيونية Potentiometric (وهى تعتمد على قياس أى ناتج أيونى مثل الكلورين أو البرومين ، حيث يوضع إلكترود هاليد الفضة فى الوسط المراد قياسه ، بالمقارنة مع إلكترود قياسى .

والقيمة التى تمثل الفرق ترتبط بتركيز الكلورين . كما تشمل الطرق الأمبيرومترية Amperometric ، وتستخدم عندما يتطلب التحليل درجة عالية من الحساسية ، وفيها يراعى التيار على فولت ثابت عندما ينقط كميات معلومة من الجواهر الكشافة والطرق البولاروجرافية Polarographic ، وتعتمد على التحلل الكهربى للجزئيات الدقيقة للمحلول فى خلية مكونة من وحدة صغيرة سهلة (إلكترود) الاستقطاب ، وأخرى من إلكترود غير مستقطب . وكمية الفولت المطلوب لعملية التحلل الكهربى توضح طبيعة المواد المتفاعلة ، بينما التيار المشاهد يكون رد فعل للتركيز . وهذه الطريقة مازال استخدامها محدوداً لتقدير مخلفات المبيدات ، نظراً لعدم فهمها وتعقيداتها الكثيرة . وتشمل كذلك طرق الكولومترية Coulometric ، وهى طريقة معايرة أصبحت ملازمة للكروماتوجرافى الغازى منذ عام ١٩٦٠ ، والذى يجعل من الممكن تعريف المخلفات نوعيًّا مع المركبات الكلورينية . أما هذه الطريقة ، فتعتمد على تنقيط الكلوريد الناتج من تحلل المركبات العضوية فى منطقه الاحتراق التى توجد فى نهاية عمود الكروماتوجرافى الغازى .. والتى تتحول بفعل أكسدة المبيدات والمواد غير العضوية مثل : ثانى أكسيد الكربون ، والماء ، وكلوريد الأيدروجين ، و ثانى أكسيد الكربون ، أى أنه بواسطة الكروماتوجرافى الغازى نتمكن من فصل وتعريف العديد من المركبات ، وبهذه الطريقةنتمكن من تقديرها كميًّا ..

وتشمل طرق القياس الكهربى كذلك القابلية للإلكترونات Electron affinity . وفى هذا الجهاز يوجد مصدر للأيونات المنطلقة ، وخاصة على فولتات منخفضة . ويستخدم هذا الكاشف Detector لتعريف المركبات التى تفصل بواسطة الكروماتوجرافى الغازى عن طريق ملاحظة وقت الظهور Retention time ومعدلات امتصاص الإلكترون . وأخيراً تشمل هذه الطرق مايعرف باسم طريقة التوصيل الكهربى Conductometric ، وهى طريقة معايرة كذلك ، وتستخدم عندما تتوقف التقديرات على التغير فى درجة التوصيل الكهربى للمحلول المراد معايرتة . واستخدام هذه الطريقة فى تقدير المخلفات محدود للغاية ، نظراً لاعتمادها على الأيونات فى التفاعل ، وعلى التغير فى درجة التوصيل فى نهاية التفاعل .

(جـ) طرق التقييم الحيوى Bioassay

نظراً للاستعمال المتزايد للمبيدات الحشرية فى مكافحة الحشرات يصبح من الضرورى تقدير الكميات الضئيلة جدًّا من متبقيات هذه المبيدات ، والموجودة فى الأنسجة النباتية والحيوانية . وعلى الرغم من انتشار الطرق الكيميائية العديدة فى تقدير المبيدات الحشرية ومخلفاتها ، إلا أنه قد لاتوجد طريقة حساسة ومتخصصة لتقدير المبيدات ،اخصوصا فى الأطوار الأولى لاكتشافها ، وبالتالى يصعب الكشف عن الكميات الضئيلة بواسطة الطرق الكيميائية . وتعتبر طريقة التقييم الحيوى للمبيدات من الطرق الحساسة جدًّا ، والبسيطة الأداء ، والسهلة التنفيذ لتقدير وتقييم المبيدات الحشرية ، كذلك فإنها قادرة على تقدير المثلات السامة لهذه المبيدات ، ولايعيبها سوى أنها غير

متخصصة ، وكذلك فإنها قليلة الحساسية لبعض المركبات القليلة السمية .

ومن أساسيات التقييم الحيوى .. مقارنة استجابة الحشرات المعاملة بالمبيدات بمجموعة أخرى غير معاملة تحت نفس الظروف . وهذه الاستجابة تقدر تبعاً لاعتبارات الضربة القاضية ، أو التأثير الصارع Knockdown effect ، أو التأثير القاتل Killing effect .

وتستعمل كذلك الطرق الإنزيمية Enzymatic عندما تكون لأحد المبيدات ، أو منظمات النمو ، أو أى مواد كيميائية أخرى ذات قدرة على تثبيط إنزيم معين ، مثل الكولين إستريز ومن عيوب هذه الطريقة عدم تخصصها لتقدير مبيد معين . ومن أهم مصادر إنزيم الكولين إستريزدم الإنسان (البلازما) والحصان وغيرها . وهنا يمكن تقدير كمية حمض الخليك المتكون من التفاعل ، أو الكولين الناتج ، أو كمية الأسيتايل كولين التى لم تدخل فى التفاعل ، وقياس حمض الخليك إما بواسطة قياس التغير فى درجة الحموضة ، أو بعملية التنقيط Titration ، أو بالقياس المانومترى Manometric لقياس كمية ثانى أكسيد الكربون المنفرد من محلول البيكربونات . وهناك طرق لونية لقياس نشاط الكولين إستريز ودرجة تثبيطه بالمبيدات ، مثل : طريقة « هسترين Hestrin عام ١٩٤٩ ، وكوك Cook عام ١٩٥٤ باستخدام مادة الهيدروكسيل أمين التى تتفاعل مع الأسيتايل كولين المتبقى لتكوين Acethydroxamic acid . وهذا يكون معقداً ملوناً مع الحديد Ferric acathydramate فى وجود أيونات الحديد .

(د) طرق القياس الإشعاعى Radiometric

بدأ حديثا استخدام طرق القياس الإشعاعى لدراسة تركيب المبيدات ، ومنظمات النمو ، والمواد التى تضاف للغذاء ، كما استخدمت فى دراسة مصير هذه المواد فى النباتات والحشرات والحيوانات ثم صممت الأجهزة التى تعتمد على تنشيط النيوترونات ، وتشتمل :

١ – المبيدات المشععة Radioactive traces

وبواسطتها يمكن دراسة التفاعلات الكيميائية المعقدة للمبيدات فى المواد الغذائية ويشمل ذلك دراسة معدلات امتصاصها وانتقالها فى الأنسجة وتكسيرها وتمثيلها . ولقد أفادت هذه الوسيلة فى التأكد من كفاءة عمليات تنظيف العينات ومعدلات الاسترجاع والفقد . ففى بعض عينات الموز وجد أن قلة معدل الاسترجاع لبعض المبيدات لايرجع إلى فقد المبيد ولكن لوجود بعض الشوائب التى تحجب وتثبط القياس بالفلورسنت .

٢ – النشاط النيوترونى Neutron activation

وفيها تطلق النيوترونات على العينات المعاملة ، وكذلك المقارنة أو العينات القياسية Standards لتحويل العناصر الثابتة إلى نظائر مشعة غير ثابتة ، وهذه يمكن قياسها كميًّا بعد تعريفها عن طريق جمع وتصنيف الإشعاع الناتج من النظائر المنطلقة من عملية الإطلاق . وفى حالة ما إذا أعطت نويتان

نفس الإشعاع وبنفس الطاقة ، فإنه يمكن التفرقة بينهما بواسطة نصف فترة الحياة half- life وقدرت المبيدات الكلورينية بهذه الطريقة ، وكانت حساسيتها حتى ١٠ أجزاء فى البليون P. P. b

٤ - تمثيل نتائج التحليل والتوصيات الواجب مراعاتها

Interpretatations and Recommendations

يجب على الكيميائى وكذلك المسئول عن تجارب الحقل مراعاة جميع الاعتبارات عند بداية تصميم التجربة وفى مرحلة التخطيط لها ، حتى يمكن الحصول على النتائج المنشودة . وعلى سبيل المثال :

(أ) منحنى الاختفاء Disappearance Curve : إذا كان فى المتناول معرفة الحد الأمن المسموح به من مخلفات المبيد على النبات ، فإنه يمكن رسم ما يعرف بمنحنى اختفاء المبيد لكل محصول ، ومنه يمكن معرفة ما يحدث لهذا المبيد فى أى وقت بعد المعاملة .

(ب) العوامل الجوية Climatic Factors : تجب مراعاة التغيرات والظروف الجوية التى تسود وقت المعاملة للمبيد ، وأثناء وجوده على النبات أو الغذاء ، ويعمل حساب كل الظروف ، ويرسم منحنى اختفاء لكل حالة ، نظراً لأن سلوك المبيد يختلف باختلاف العوامل الجوية ، مثل : الحرارة ، وضوء الشمس ، والمطر ، والرياح التى تسبب تطاير وانهيار المركبات من على السطوح المعاملة .

(جـ) الغسيل والتنظيف Washing and Trimning : كثير من مخلفات المبيدات على الخضروات يمكن التخلص من جزء كبير منها عن طريق التنظيف الطبيعى فى الحقل ، وكذلك عمليات الغسيل التى تسبق الاستهلاك .

رابعا : المشاكل المتعلقة بتقدير مخلفات المبيدات الثابتة Persisting residues

بالرغم من أن معظم المبيدات الحشرية عرضة للزوال تحت ظروف الحقل ، إلا أن الكثير منها ، خاصة المصنعة ، تبقى فى داخل أو على سطح النباتات لمدد طويلة وبكميات متفاوتة . وعلى القائم بعمليات التحليل أن يقدر كمية السم فى الأجزاء النباتية المختلفة .. وهذه قد تكون فى حدود ميكروجرامات قليلة من المبيد العضوى فى سنبلة قمح ، أو كبد بقرة ، أو أنابيب ملبيجى لحشرة ما .. إلخ ، أو غيرها من المواد المعقدة الحاملة لرواسب المبيد الحشرى ، وهذه المواد عند تحليلها نجد أنها تحتوى على كميات متفاوتة من المواد القابلة للذوبان والمستعملة لاستخلاص المبيدات التى تدخل فى المستخلص النهائى للمبيد ؛ مما يزيد من تعقيد عملية التحليل ، مثل : الأحماض العضوية ، والشموع والزيوت ، والتربينات ، والمواد المكونة للصبغات ، مثل : الألدهيدات ، والأحماض الأمينية .

وعليه .. فإن المبيد الحشرى الموجود فى المستخلص النهائى يجب تحريره أولاً من هذه المواد الدخيلة

قبل إجراء عملية التقدير . وعلاوة على ذلك .. فقد يقابل الكيميائى المشتغل بتحليل المبيدات بصعوبة أخرى تنشأ عن وجود مركبات ناتجة من تحلل المبيد الحشرى نفسه بعد تعرضه لعمليات التمثيل داخل أنسجة النبات أو الحيوان . ومن هنا يصبح واجب الكيميائى ليس فقط إيجاد طريقة حساسة لتقدير المبيد ، ولكن تحريره من كل الشوائب الموجودة فى العينة ، وكذلك مراعاة تأثير العديد من العوامل خاصة :

١ – خواص التخلل Penetration

لمدة بقاء المبيدات المتخلفة على الأجزاء المختلفة من النبات أهميتها بالنسبة لمكافحة الحشرات ، وكثيراً ماتتخلل رواسب المبيد على سطح النبات إلى الداخل ، ومن ثم يصبح واجب القائم بعملية التحليل تعقب مصير المواد المترسبة أو المتخلفة على السطح أو داخل الأجزاء النباتية المعاملة . وعند تقدير المواد المتخلفة من المبيد على ثمار الموالح وجد أن ٨٥٪ من المادة المترسبة على سطح الثمار عقب عملية الرش تفقد بعد ٣ أسابيع ، ولايمكن تقديرها بالطرق التحليلية المتاحة . ومعظم هذه المواد المتخلفة نجدها متركزة فى الغدد الزيتية أو فجوات القشرة . وحيث إن عصير البرتقال المحضر تجاريًا يحتوى على ٠٣, ٪ من الزيت ، فمن الأهمية بمكان تقدير نسبة المواد المتخلفة من المبيد فى هذا العصير . وقد وجد مثلاً أنه بينما كانت كمية المواد المتخلفة فى الثمار ٤٥, ٠ جزء فى المليون ، أى مايساوى ٢٠٤ ميكروجرام ، كانت الكمية الموجودة فى العصير فى هذه الحالة ٠٤, ٠ جزء فى المليون ، أى مايساوى ٢٠ ميكروجرام .

ملحوظة

قد تكون هناك علاقة بين الضغط البخارى للمادة وسرعةتطاير متخلفاتها على سطح النبات ، فمثلاً الـ د . د . ت أكثر بقاء على النباتات ، لأن ضغطه البخارى أقل من اللندين ، إلا أن هناك عوامل كثيرة تتدخل فى دقة أو صلاحية هذه العلاقة مثل حجم جزئيات المادة ، ووجود المواد اللاصقة ، ونوع المواد الحاملة .. إلخ .

٢ – تدهور وثبات المواد المتخلفة من المبيد على النبات Degradation and Persistence

تختلف درجة ثبات رواسب المبيد من على سطح النبات حسب طبيعة السطح ونوعه (ثمار أو أوراق) وكذلك نوع النبات نفسه . وعلى العموم .. فإن كمية المواد المتخلفة على نبات معين **تتناقص بمضى الوقت . وتتوقف كمية النقص على كمية الراسب المتخلف عقب عملية الرش** Initial deposit (وهو يختلف حسب التركيز وجهاز الرش ونوع البشبورى) ، وعلى ذلك .. فإن نسبة اختفاء الراسب تختلف فى الثمار عن الأوراق . فعلى ثمار الموالح نجد أن اختفاء الراسب فى المبيدات العضوية المصنعة يكون سريعاً بعد عملية الرش حتى ١٧ — ٢٥ يوماً ، ثم تبطىء السرعة بعد ذلك

بمضى الوقت ، وذلك نتيجة تحلل المبيد لقشرة الثمار . وهذه النظرية يمكن تطبيقها على الثمار الشمعية والزيتية ، بينما لوحظ على الأوراق تناقص رواسب المبيد تدريجيًا واختفائها تماماً بعد ١٤ ــ ٣٠ يوماً . وقد يرجع اختفاء رواسب المبيد إلى تطاير المركب بتأثير العوامل الجوية ، أو تحلل المبيد فى الأجزاء النباتية وتكوين مركبات أو مشتقات جديدة لا يمكن تقديرها كيميائياً بالطرق المتبعة لتحليل المبيد الأصلى .

٣ – كيب المكونات التجارية للمبيد **Composition of formulations**

من العوامل الهامة التى تقابل القائم بعملية التحليل هو تحديد مكونات المركبات التجارية للمبيد ، فالمستحضرات السهلة التكوين يمثلها اللندين ، بينما الـ د. د. ت التجارى يحتوى على ثلاث أنواع من المشابهات ؛ ومن ثم يجب اتباع الطريقة الصحيحة لتحضير المشابه بارابارا فقط . ويمكن التأكد من نقاوة المركب بعمل بعض الاختبارات الوصفية الدقيقة ، مثل : منطقة الانصهار ، ودرجة الغليان .. الخ .

٤ – الطلبات اللازمة للطريقة المثلى للتحليل

الطريقة المثلى للتحليل عادة تكون متخصصة لمبيد معين ، أى لا تستعمل مع غيره من المبيدات ، وهذه عادة حساسة . وعموماً فالطريقة المثلى يجب أن تكون سهلة وسريعة الإجراء يوجد كثير من الطرق لتقدير مخلفات المبيدات بعد عزلها من على النبات المعامل فى حالة نقيه . وطرق تقدير المبيد فى حد ذاته ليست من الصعوبة بمكان ، وإنما المهم إيجاد الطرق المناسبة لعزل المبيد عن الأجزاء النباتية المعاملة . ويجب أن يكون معلوماً أن لكل مبيد طريقة خاصة للفصل عن الأجزاء النباتية المختلفة وعليه .. فقبل تقدير المواد المتخلفة يجب تحديد الطريقة المناسبة فى عزل واستخلاص المبيد من الأجزاء النباتية حتى يمكن تقديره .

٥ – قاعدة العشرات لأخذ العينات **Rule of tens**

وضعت المنظمات المسئولة القاعدة التالية لأخذ العينات إذا كان الغرض تقدير مخلفات المبيدات على المحاصيل :

(أ) القطعة التجريبية المعاملة **Treated**

أخذ عينات من محاصيل عشرة حقول مختلفة ، ولكنها معاملة ، ويتم ذلك بأخذها من عشر مناطق مختلفة تحدد حسب طبيعة المحصول وتوزيعه الجغرافى . وإذا كان المحصول مزروعاً فى منطقة محدودة ، فيمكن أخذ العينات العشر من منطقتين أو ثلاث تمثل المساحة كلها . ويجب جمع العينات فى وقت الحصاد الطبيعى للمحصول .

(ب) القطعة التجريبية غير المعاملة :

تؤخذ عشر عينات من حقول غير معاملة بالمبيد وهذه يجب أن تكون مماثلة للظروف المأخوذة منها

العينات السابقة (المعاملة) ، ويفضل فى مثل هذه العينات أن تؤخذ من حقول ليس لها تاريخ ثابت فى المعاملة بالمبيدات سواء عن طريق الرش ، أم التعفير أما معاملة التربة . وهذه الحالة النموذجية نادرة الوجود . وإذا لم يتوفر وجود القطعة التجريبية السليمة ، فعلى القائم بعملية التحليل مراعاة احتمال تداخل المعاملات السابقة فى نتائج التحليل ، وهذه قد تؤدى إلى إعطاء بيانات عن كميات المواد المختلفة من المبيد .

(جـ) العينات المقواة **Fortified**

تؤخذ عشر عينات تأكيدية مماثلة للعينات المأخوذة من المقارنة ، وتجرى عليها تجارب تأكيدية ، حيث يؤخذ المستخلص الخالى من المبيد المستعمل ، وتضاف عليه كميات معلومة من هذا المبيد . ويجب استعمال المركب النقى فى هذه الدراسة . تجرى هذه التجارب التأكيدية باستعمال خمسة تركيزات مختلفة ومزدوجة تغطى المدى السام للمركب (Toxic range) فمثلاً فى حالة دراسة مركب درجة سميته منخفضة نوعاً ، مثل الـ د . د . ت (٧ أجزاء فى المليون) تكون التركيزات فى حدود : ٥.و ٠ ، ١ ، ٥, ٢ ، ٤ ، ٨ أجزاء فى المليون ، بينما فى حالة المركبات الأكثر سمية (الفوسفورية) تضاف التركيزات فى حدود ٠,٠٥ ، ٠,١ ، ٢, ، ٥, ، ١ جزء فى المليون من المركب .

النتائج التحليلية المأخوذة من المجاميع الثلاث السابقة تعتبر كافية لإعطاء فكرة عن مدى تواجد مخلفات المبيد على أو فى داخل محصول معين .

ملحوظـة

أحيانا يمكن تقدير كمية مخلفات مبيد معين بطريقة حسابية ، ومثال ذلك : عند استعمال رطلين من مركب الديلدرين رشًا لمقاومة آفة فى فدان من أشجار الموالح الناضجة ، فإذا فرض أن الفدان به ٩٠ شجرة ، وبكل شجرة ١٠٠ ألف ورقة ، وكل ورقة بها ٥٠ سم² كمساحة سطح ، يمكن بطريقة الحساب تحديد أن كمية الراسب النهائى من المبيد حوالى ٢ ميكروجرام لكل سم² من المسطح . وهذه الكمية مفروضة نظريًا على اعتبار أن كل المبيد المستعمل قد سقط على الأوراق فقط ، ولم يقع جزء منه على الأرض أو الثمار أو الجذوع ، أو فقد بواسطة الرياح . وهذه العوامل من الممكن أن تنقص كمية المواد المترسبة على الثمار إلى النصف ، أى تصبح ١ ميكروجرام/ سم ٢ . وبطريقة متشابهة يمكن حساب أن كمية المواد المترسبة على الثمار تكون حوالى ٣ أجزاء فى المليون أى تساوى ١٣٦٢ ميكروجرام لكل رطل واحد من الثمار الجافة .

خامسا : الاعتبارات الواجب مراعاتها قبل أخذ العينة

كثيراً ماتعطى التحليلات المختلفة فى المناطق المختلفة بيانات مختلفة عن مخلفات المبيدات على محصول معين ، وذلك يرجع إلى الصعوبات العديدة التى يقابلها القائم بعملية التحليل واختلاف المقاييس الواجب اتخاذها قبل أخذ العينات . لذلك تجب مراعاة الاعتبارات الآتية قبل أخذ العينات ، حتى يمكن أن تتوحد المقاييس بقدر الإمكان .

١ - نوع المواد المعاملة

ثبت أن لطبيعة وتركيب السطوح المعاملة تأثير كبير على درجة احتفاظها بمواد الرش أو التعفير ، وكذلك على طول بقاء المخلفات عليها . فالسطوح النباتية الشمعية أو الزيتية الملمس تحتفظ بالزيوت والمواد الصلبة المترسبة عليها بدرجة أكبر ، وبذلك تختلف كمية المادة المترسبة من محلول الرش أو مسحوق التعفير باختلاف العائلات النباتية ، بل الأصناف والأنواع المختلفة ، فوجود الشعر على الأوراق ، أو المواد الشمعية ، أو القشرية ، أو التركيب المسامى له تأثير كبير على درجة احتفاظ الورقة أو الثمرة بمواد الرش وعند دراسة تأثير نوع النبات وجد أن كمية الرواسب المتخلفة على الأوراق للبرتقال أكبر منها على أوراق الليمون بحوالى ٧٤٪ . علاوة على هذا .. فالأجزاء المختلفة من النبات الواحد قد تحتفظ بكميات مختلفة من الرواسب ، فقد وجد مثلاً أن كمية الرواسب الأولية من محلول الـ د . د . ت فى الكيروسين والمرشوشة على شجرة موالح تختلف فى الجهة الشمالية من الشجرة عنها فى الجهة الجنوبية جدول (٣ – ١) .. كما أن كمية الراسب تختلف فى الثمار عنها فى الأوراق . ولميكانيكية عملية الرش والتعفير علاقة كبيرة بكمية الراسب .

جدول (٣ – ١) : اختلاف كمية الراسب من المبيد باختلاف مكان أخذ العينة .

جزء الشجرة	كمية المترسب من الـ د . د . ت (مللجم/ سم ٢)		النسبة المئوية للنقص
	بعد يوم	بعد ٨٦ يوماً	
الشمالى	١١ ,٩	٣ ,٤	٧٩ ,٤
الجنوبى	١٢ ,٨	١ ,٥	٨٨ ,٢

ملحوظة

يلاحظ أن المواد القابلة للذوبان فى الزيوت والشموع مثل معظم المبيدات العضوية المصنعة قد تتخلل الطبقة الشمعية أو الزيتية على السطوح النباتية بسرعة مع احتمال ظهورها ثانية على السطح لمدة أخرى ، فالكيروسين المترسب على أوراق الموالح يتخلل السطح بسرعة ، ثم يظهر على السطح مرة أخرى بسرعة كذلك . وحدث نفس الشىء مع المركب الـ د . د . ت فى محلول الكيروسين ، فى حين أن الـ د . د . ت على صورة مسحوق التعفير اختفت تدريجيًا بعض الوقت . وتعرف ظاهرة معاودة ظهور المبيد على السطح مرة أخرى بالـ Ressiunance .

٢ - تاريخ المعاملات السابقة

فى جميع الطرق المتبعة لتحليل مخلفات المبيدات يجب معرفة تاريخ المعاملات السابقة ، وإن أمكن

تقدير عامل ثابت لها يسمح بتعويض النتائج . وهذا التقدير يشمل تقارير ثابتة عن معاملات التربة ، مثل : التسميد ، ومقاومة آفات التربة ، واستعمال منظمات النمو ، مثل ٢, ٤ ـــ د ، ونوع المواد المساعدة التى استعملت فى محاليل الرش . ومثل هذه المعلومات قد تكون ذات قيمة كبيرة بالنسبة للقائم بالعملية . وبالرغم من عدم وجود دليل ثابت على أن مثل هذه المعاملات قد تسبب تلوثاً للنباتات الحولية والمستديمة لعدة سنوات بعد المعاملة ، إلا أن احتمال التلوث لايمكن تجاهله بأمان فى التجارب الدقيقة فمن المعروف أن بعض المبيدات الحشرية ، مثل : الـ د . د . ت ، والـ BHC ، ومعظم المبيدات غير العضوية قد تبقى فى بعض أنواع التربة لعدة سنوات ، وعلى ذلك .. فاحتمال امتداد بقاء المبيد داخل النباتات المزروعة لايمكن تجاهله . هذا النوع من التأمين فى التحليل ذو قيمة خاصة إذا كانت عمليات التحليل تعتمد على تقدير المركب على أساس مجموعة كيميائية معينة ، ومثال ذلك تقدير الكلورين الكلى ، والطرق التى تعتمد على تقدير الفوسفور الكلى أو مركبات من أى مصدر آخر . وعليه .. فمن الواجب استشارة القائم بعملية التحليل قبل إجراء التجارب والمعاملات المختلفة ، حتى يتجنب العمل فى حقول قد تعطى عيناتها نتائج مشكوكاً فيها . وإذا لم يكن فى المستطاع تحقيق ذلك يجب إمداد وتمويل القائم بعملية التحليل ببيانات كافية ، حتى يمكن تكوين فكرة سابقة عن مدى الخطأ والتداخل الذى قد يوجد فى عينات مابعد المعاملة . وتلزم ملاحظة أن القطعة المعاملة يجب ألا تكون قريبة أو ملاصقة لقطع أخرى معاملة بنفس المبيد تحت الاختبار ، خاصة إذا كانت معاملة بجرعات مختلفة أو مخاليط مختلفة ، أو فى حالة المعاملة بمبيد قريب من النوع المستعمل فى التجربة . وفى الواقع فإنه من النادر ضمان هذه الحالة المثالية ، إلا أنه يجب اتخاذ كل الاحتياطات الممكنة لضمان نقاوة أو نظافة العينات التى ستجمع بعد المعاملة للتحليل . وتجب ملاحظة أن عدم مراعاة أو تقدير هذه العوامل كثيراً ماسبب ارتباطات كثيرة فى دراسات سابقة للمواد المتخلفة .

٣ – اختلاف وتنوع العينات الحية

تنوع العينات الحية قد يكون أهم عامل ضمن الاعتبارات الواجب مراعاتها قبل أخذ العينة . وعدم مراعاة هذا العامل قد يسبب أكثر وأفدح الأخطاء فى برنامج التقييم الخاص بمخلفات المبيدات على النباتات .. وهذا التنوع يمكن الحصول عليه بتكرار أخذ العينات من أماكن مختلفة ، علاوة على تنوع العينة من المعاملة الواحدة . ويمكن عموماً تقدير العدد اللازم للمكررات باستعمال التقدير الإحصائى بحصر العوامل الحيوية التى قد تسبب اختلاف نوع العينة ، وعلى ذلك .. فالمعونة الأولية التى تقدمها الطرق الإحصائية تتمثل فى تقييم التجارب . وعند عدم توفر هذه الطرق ، فإن أضمن مقاييس عن حجم العينات هى أن تكون أكبر ما يمكن ، وعزلها عن بعضها بقدر الإمكان ، وتتحكم فى موضع أو مكان المعاملات عوامل عديدة . والمهم فى هذه الأماكن أن تكون موزعة جغرافيًّا علاوة على اختلاف الظروف الجوية واختلاف الطرق الزراعية ، وذلك فى حدود المناطق التى تهم القائم بالبحث . وعموما .. تجب مراعاة الظروف المتناقضة تماماً ، وذلك فى التصميم المثالى الواقع

العملية ، علاوة على تكرار المعاملات وحجمها وأماكنها . ويجب عدم الاكتفاء بفصل أو موسم معين ، بل يراعى تكرار التجارب فى فصول مختلفة كلما أمكن ذلك .

٤ - تركيب المبيد المجهز (المستحضر) Formulation

وجد أن اختلاف تركيب المستحضر من حيث نوع المادة الحاملة Carrier ، أو المواد المحسنة Supplemental ، وكذلك طريقة المعاملة (رش أو تعفير) قد تؤثر تأثيراً واضحاً فى تحديد كمية الرواسب الأولية ودرجة بقائها على النبات Persistence ، ودرجة تخللها Penetration ، كما وجد أن اختلاف المادة المستحلبة Emulsifiers ، أو عامل البلل Wetting agents ، أو تغير درجة الحموضة فى مسحوق التعفير بتغير نوع المادة الحاملة يؤثر فى صورة المادة المتخلفة ودرجة بقائها . علاوة على ذلك .. فإن بعض مواد البلل تحتوى على هالوجينات مرتبطة فى تكوينها ، وهذه فى النهاية قد تؤثر على طريقة تقدير الكلورين العضوى فى حالة تقدير المواد الكلورينية ، وكذلك قد تحتوى على فوسفور فى حالة تقدير المواد الفوسفورية . وقد وجد أن كمية المواد المتخلفة عند رش نباتات الذرة بمستحلبات الـ د . د . ت أكبر منها فى حالة الرش بالمعلقات ، كما أن درجة بقائها أكثر فى الحالة الأولى أيضاً . هذا .. بينما فى مساحيق التعفير كانت كمية المواد المتخلفة من الـد .د . ت أقل منها فى الحالتين السابقتين ، كما وجد أيضاً أن سرعة تخلل مادة الـ د . د . ت للأجزاء النباتية وسرعة ظهورة ثانية تختلف باختلاف المستحضر ، فمثلاً فى المستحلب الكيروسينى نجد أن الـ . د . د . ت سريع التخلل وسريع الظهور ثانية ، بينما المستحلب الزيتى يكون سريع التخلل ، بينما يبطؤ الظهور مرة أخرى جدول (٣ - ٢) ، بينما فى مساحيق التعفير القابلة للبلل نجد أن الـ د . د . ت بطىء التخلل ، وقد يظهر ثانية على السطح .

جدول (٣ - ٢) : مقارنة تخلل بعض المبيدات الحشرية فى ثمار الموالح .

نوع المبيد	الصورة المجهزة	سلوك المواد المتخلفة
د . د . ت	مستحلب كيروسينى	تخلل سريع ، ويظهر ثانية بسرعة
	مستحلب زيتى	تخلل بطىء ، ويظهر ثانية ببطء
ديلدرين	مساحيق قابلة للبلل	تخلل بطىء وقد يظهر ثانية
	مستحلب الزيلول	تخلل سريع ، وقد يظهر ثانية ببطء
باراثيون	مستحلب زيتى	تخلل سريع ، ويظهر ثانية وبدرجة بسيطة
	مساحيق قابلة للبلل	تخلل سريع ، ويظهر ثانية وبدرجة بسيطة
نوفاكرون	مركز قابل للذوبان ه الماء	تخلل سريع ، ولا يظهر ثانية

٥ – توحيد طريقة المعاملة

من الصعوبة بمكان ضمان توحيد المعاملة للمبيد الواحد فى الحقل ، حتى ولو كانت المعاملة على شجرة واحدة أو ياردة مربعة من التربة ، فقد وجد أن أدوات الرش أو التعفير المختلفة تعطى كميات متفاوتة من المواد المترسبة أو المتخلفة من المبيد ، وعليه .. فمن الواضح أن نوع الآلة المستعملة فى الرش يجب أن يكون موضع الاعتبار عند دراسة المواد المتخلفة من المبيدات .

٦ – العوامل الخارجية المحيطة

العوامل الخارجية المحيطة بالنباتات المعاملة قد تؤثر تأثيراً واضحاً فى كمية المخلفات وسلوكها على أو فى الأجزاء المختلفة من النباتات المعاملة (جدولا « ٣ – ٣ » و « ٣ – ٤ ») . وحتى فى وحدة المساحة الواحدة ، فمثلاً الأجزاء النباتية المعرضة لأشعة الشمس المباشرة أو الأمطار أو الرياح قد تحتفظ بكميات متناقضة من المواد المتخلفة ، علاوة على ذلك .. تكون دراسة الآثار أو المخلفات الموجودة فى مكان المعاملة من أى مبيد آخر من الأهمية بمكان توضيحاً للصورة .

جدول (٣ – ٣) : تأثير مضاعفة الجرعة على نسبة المواد المتخلفة من مبيد الباراثيون على ثمار البرتقال .

الجرعة رطل/ ١٠٠	كمية المادة المتخلفة (بالجزء فى المليون) على قشرة البرتقال	كمية المادة المتخلفة على القشرة بعد ١٦٠ يوم من المعاملة
٠٫٢٥	١٫٦	
٠٫٥٠	٨	١٫٩
٠٫٧٥	١٣	٣٫٦

جدول (٣ – ٤) : تأثير اختلاف المناطق على نسبة المواد المتخلفة فى البرسم والشليك .

المحصول	المنطقة	كمية الكلورين (بالجزء فى المليون)
البرسيم	جنوب كاليفورنيا	٣٠٠
	شمال كاليفورنيا	١٨٠٠
الشليك	جنوب كاليفورنيا	٣٥
	شمال كاليفورنيا	٣

٧ – توفر القطع التجريبية غير المعاملة Untreated

يجب توفر عدد من العينات غير المعاملة أو المقارنة المتماثلة تماماً فى جميع صفاتها وخواصها للعينات المعاملة . هذه العينات يجب أخذها من حقول غير معاملة ومجاورة تماماً للقطع المعاملة ، مع ملاحظة حمايتها تماماً من التلوث بالمعاملات . وإذا كانت العينات من أجزاء خضرية يجب أن تؤخذ من نفس العمر ومن نفس المنطقة النباتية ، كما فى حالة العينات المعاملة . وكذلك إذا كانت العينات من التربة يجب ملاحظة تماثل الظروف فى العينات المعاملة . وكذلك إذا كانت العينات غير المعاملة للحاجة إليها فى التحليلات الخاصة . كما يلاحظ فى حالة تقدير المواد المترسبة الأولية أن تجمع العينات اللازمة إن أمكن من قطع المعاملات قبل المعاملة مباشرة .

يتضح مما سبق .. أن محاولة الحصول على نتائج صحيحة للمواد المتخلفة من المبيدات من تجارب جارية ومصممة أصلاً على نتائج بيولوجية قد تعطى نتائج مضللة للغاية ، وأنه للحصول على نتائج سليمة للمواد المتخلفة يجب تصميم تجارب خاصة بها ، مع مراعاة العوامل السابقة فى مجموعها .

سادسا : الاعتبارات الواجب مراعاتها عند أخذ العينات Sampling

العينات التى تؤخذ للتحليل يجب أن تكون ممثلة تمثيلاً حقيقيا للمجموع . وهذه تحتاج إلى خبرة ومران . وعموماً .. تجب مراعاة الاعتبارات الآتية فى هذا الخصوص :

١ – حجم العينة Size of Sample

عند أخذ العينات من نباتات حية أو منتجاتها يجد أخذ كمية كافية من المادة لتعويض التباين والتنوع الموجود أصلاً فى العينة . ويمكن الحصول على هذا التعويض عندما نجد من نتائج التحليل أن كمية المبيد الموجود فى وحدة وزنية معينة من العينات أصبحت ثابتة باضطراد الزيادة فى حجم العينة . كما يمكن تحديد الحجم المناسب بالتحليلات الإحصائية إذا عرفت مقاييس مضبوطة لدرجات التباين فى العينة . وحيث إن هذه المقاييس من الصعب الحصول عليها ، فينصح عادة أن يكون حجم العينات على الأقل عشرة أمثال الحجم المطلوب فعلاً لتحليل العينة . ولكى تكون العينة ممثلة تمثيلاً حقيقيا للمعاملة يجب توفر عاملين أساسيين :

الأول : هو أخذ العينات عشوائيا ، بحيث تؤخذ من كل حقل (جزء من الحقل المعامل) دون تمييز . الثانى : أن تكون العينة الممثلة للمجموع ذات حجم كبير ومتشابهة تماماً ، أى أنه عند أخذ مجموعة من العينات من المجموع الكلى يجب ألا يكون هناك فرق مميز بين المجاميع المختلفة . وعموماً .. تجب مراعاة الاعتبارات الاقتصادية لتقدير حجم العينة .

٢ – مكررات العينة Replication of sample

يحدد نظام جمع العينات ومكرراتها عدة عوامل أهمها : الاعتبارات الاقتصادية ، وتوفر العمال ،

ومدى الإمكانيات والاستعدادات المتوفرة فى معامل التحليل . وعموما ، وكقاعدة عامة يمكن القول إن كل معاملة حقلية يجب تكرارها على الأقل ثلاث مرات . ويجب على الأقل أخذ ثلاث عينات من كل تكرار ، وعلى ذلك .. فكل معاملة حقلية تعطى على الأقل ٩ أو أكثر من العينات .

٣ - الوقت وعلاقته بسلوك المواد المتخلفة

اقترح Gunther التعاريف المميزة الآتية بالنسبة لسلوك المواد المتخلفة على النباتات :

مواد متخلفة سطحية Extra surface residues ، وهى مخلفات المبيدات الملتصقة على الطبقة الشمعية السطحية أو كيوتيكل الأجزاء النباتية .

مواد متخلفة فى الكيوتيكل Cuticular residues ، وهى المواد الذائبة أو الراقدة فى الطبقة الشمعية لكيوتيكل النبات أو الأجزاء النباتية .

مواد متخلفة تحت الكيوتيكل Sub cuticular residues ، أى المواد المتخللة للأجزاء النباتية تحت طبقة الكيوتيكل ، مثل : لب التفاح ، ، أو الطبقة البيضاء فى قشرة ثمار الموالح .

وقبل الاستعمال الواسع لمادة الـ د . د . ت كانت المواد المتخلفة من المبيدات على الأجزاء النباتية تعتبر سطحية تماماً لأن - وكما هو معروف - معظم المبيدات المستعملة كانت فى ذلك الوقت مركبات غير عضوية ، أو مخاليط غير قابلة للذوبان فى الشموع النباتية ، وكان احتمال وجود بعض المركبات العضوية المستعملة ذات القدرة على التخلل تحت سطح النبات يعزى لأخطاء فى التحليل ، ولم تؤخذ النتائج موضع الاعتبار الجدى . ومن ضمن المواد المعروفة التى كانت مستعملة فى ذلك الوقت ولها هذا السلوك : مركب الروتينون ، والنيكوتين الحر ، ومخاليط البيرثرين ، وبعض أملاح الداى نيترو ، ثم كانت لانتشار استعمال مركبات الـ د . د . ت وسادس كلورور البنزين ومشابهاته ، ثم المركبات الفوسفورية العضوية وغيرها من المبيدات المعاصرة أن تهيأت الأفكار للاقتراح القائم أن معظم المبيدات العضوية غير المتأينة يتوقع لها أن تتخلل الأجزاء النباتية غير المائية ، وأن سرعة ومقدار هذا التخلل يتأثر بعدة عوامل عديدة من أهمها وأكثرها شيوعاً :

(أ) طبيعة وسمك الكيوتيكل .

(ب) تركيب ووضع الثغور وغيرها من الفتحات داخل الكيوتيكل .

(جـ) طبيعة وموضع الطبقات المحيطة تحت الكيوتيكل .

وعليه .. يمكن توقع أن تكون ثمار المحاصيل المائية الرقيقة القشرة ، مثل : العنب والطماطم أقل عرضة لهذا النوع من التخلل الذى يعتمد أساساً على تفضيل هذه المبيدات للذوبان فى مكونات الطبقة الشمعية للكيوتيكل ، أو الطبقة الملاصقة تحت الاختبار . علاوة على ذلك .. فإن عملية التخلل وغيرها من العمليات يجب عدم استبعادها كوسيلة لدخول المبيد وتخلله الأجزاء النباتية . وقد

يكون هذا تعليلاً للنكهة غير المرغوبة الناتجة من استعمال سادس كلورور البنزين على ثمار التفاح والبطاطس .

ويستنتج من الاعتبارات السابقة أن عنصر الوقت أو تحديد ميعاد أخذ العينات للتحليل من الأهمية بمكان ، وأحياناً يؤدى تجاهل هذا العامل إلى عدم صلاحية وإمكانية الاعتماد على نتائج التحليل . وإذا كان المطلوب تقدير المواد المتخلفة وقت جمع المحصول أو أثناء تخزينه أو قبل استهلاكه ، فإن ميعاد أخذ العينة للتحليل يعتبر ذا قيمة علمية ، علاوة على أنه إجابة طبيعية للأسئلة العملية الخاصة بالمدة اللازمة لاختفاء وتلاشى المواد المتخلفة فى المواد الغذائية للدرجة الآمنة للاستعمال . وقد اقترح Gunther أيضا الاصطلاحات الآتية :

(أ) المواد المتخلفة عن جمع المحصول Harvest residues .

(ب) المواد المتخلفة على أو داخل المحصول الناتج فى أى وقت بعد جمعه وقبل استهلاكه Post harvest residues .

(جـ) المواد المتخلفة الموجودة فى وقت استهلاك المحصول ، بصرف النظر عن شكله Terminal residues .

٤ – العامل النفسى للاختبار

من أهم الأخطاء الشائعة : الفشل فى أخذ العينات العشوائية . وهذه ترجع إلى عامل الاختيار اللاشعورى . فقد يختار الباحث أنواعاً من الثمار أو أوراقاً ذات حجم معين ، وعلى ذلك يمكن تقليل تأثير هذا العامل عن طريق جمع العينات بواسطة ثلاثة عمال .

٥ – تخزين العينات قبل عملية التجهيز

الفترة من وقت جمع العينة وتحليلها ، أى عملية نقل المواد المتخلفة فى الأنسجة النباتية إلى المذيب المناسب ، قد تؤثر بوضوح على النتيجة النهائية للتحليل . وقد وجد أن إزالة النبات المعامل من ظروف النمو الموجود فيه غير كاف لتغير ظروف المادة المتخلفة . فمثلا قطع تفاحة معاملة بمبيد ما ليس من الضرورى أن توقف هذه العملية (تخلل المواد المتخلفة داخل الثمرة) ، أو توقف عملية تمثيل أو اختفاء المبيد ، وبناء عليه .. فإن أضمن طريقة هى وضع العينات المجموعة فى أكياس من القطن ، أو برطمانات ، أو أى أوعية مناسبة ، ثم تخزن بعد ذلك فى ثلاجات بأسرع ما يمكن على درجة حرارة ٥ – ١٠ ° م ، وذلك فى حالة التخزين لمدد قصيرة . أما إذا تأخرت عملية التحليل لعدة أيام ، فيجب أن يكون التخزين على درجات حرارة تحت الصفر (– ١٠ إلى – ٣٠° م) . وعلى العموم .. تتحدد مدة وطريقة التخزين تبعاً لنوع المبيد تحت الاختبار . ففى حالة الأجزاء النباتية المحتوية على مبيدات سريعة التطاير ، مثل الباراثيون ، أو النيكوتين ، يجب أن تكون مدة

تخزينها أقصر ما يمكن ، وإلا فإن هذا التخزين سيكون سبباً فى فقد المادة المراد تحليلها . وإذا لم يكن فى الإمكان تلافى عملية التخزين ، ففى هذه الحالة يجب أن يكون التخزين فى أوعية محكمة القفل ، حتى يمكن تلاشى الفقد عن طريق التطاير .

٦ – عوامل متنوعة

طريقة جمع العينات قد تتأثر بطريقة الرش ، ونوع المحصول ، ونوع الاستهلاك . فلكل محصول نظام خاص فى جمع العينات . فعند رش محصول ما من الجو ، فإن طريقة توزيع المواد المتخلفة تختلف عنها فى حالة الرش من آلات أرضية .

٧ – إمساك الدفاتر **Book Keeping**

تبدأ عملية إمساك الدفاتر من وقت جمع العينات . ويلاحظ أنه قد تتداخل أيد كثيرة فى عملية جمع العينات وحفظها وتحليلها . وهناك اختلافات واحتمالات كثيرة للخطأ . لذلك يجب وضع أكثر من بطاقة على العينة من الخارج ، وربط واحدة بداخل العينة . وهذا البطاقة تظل موجودة مع العينة فى جميع مراحل التقدير .

سابعاً : تجهيز العينات **Sampling processing**

وهى عمليات الغرض منها نقل المبيد بطرق طبيعية أو كيميائية من الأجزاء النباتية الموجود فيها إلى المذيب المناسب . وعمليات النقل هذه تسمى الاستخلاص المتوازن ، وليس من الضرورى أن تكون كمية Quantitative من الناحية العملية . ويكتفى أن تكون نتائج مكرراتها فى حدود ±٥، ويجب أن تحدد درجة كفاءة العملية بالنسبة لكل مبيد أو مذيب مستعمل ، وكذلك لكل جزء نباتى من العينة المستعملة . واختيار نوع المذيب يتوقف جزئيا على طبيعة وتركيب الجزء النباتى ، وطبيعة وتركيب المبيد الحشرى تحت الاختبار ، علاوة على اعتبارات السعر ، والإمكانيات ، ودرجة الخطورة التى قد تنشأ من استعمال المذيب . فمثلاً يستبعد مذيب مثل النيتروميثان بسبب قوته الانفجارية فى وجود القلويات ، وهكذا . ومما تجب ملاحظته أن تكون مادة المبيد موزعة بتجانس على أو فى كمية من العينة النباتية المختارة . وفى حالة المبيدات العضوية غير المتأينة .. فإن معظم المخلفات تكون ذائبة فى الزيوت والشموع النباتية ، أو مغطاة بها ، وقد وتكون مركزة داخل أو خارج الخلايا النباتية ، وقد تكون بعض المبيدات الجهازية قابلة للذوبان فى الماء ، وفى هذه الحالة توجد ذائبة فى العصير الخلوى للأنسجة النباتية ، وعليه .. فعمليات نقل المبيد تحتاج إلى مذيب قادر على إذابة الزيوت والشموع النباتية ، مثل رابع كلوريد الكربون ، أو الكلوروفورم ، والأيزوأوكتان ، وإثير البترول . ونادراً ما يستعمل الماء وكحول الميثايل ، وأحياناً تستعمل مذيبات مساعدة ، مثل : الأيزوبروبانول ، والنيتروميثان ، والأسيتونتريل . والغرض من ذلك زيادة كفاءة

العملية فى الحصول على مستخلص كامل تقريباً . ومما يزيد من كفاءة هذه العملية طحن وخلط العينة النباتية جيداً مع المذيب ، ثم استخلاص أو عزل المبيد منها بطرق خاصة . وعلى العموم .. يمكن تلخيص أهم الخطوات التى تجرى فى التجهيز فيما يلى :

١ - تحضير العينات الفرعية Subsampling

العينة المأخوذة للتحليل يجب أن تكون ممثلة تماماً للمعاملة المجموعة منها ، حيث تقسم إلى تحت عينات لضمان كفاءة التحليل . وعملية التحليل تصبح غير ذات قيمة إذا لم تكن العينة ممثلة للحقيقة . وعملية أخذ العينات الفرعية عملية غير سهلة ، بل تحتاج إلى أجهزة ومهارة خاصة . ويتوقف ذلك على نوع المحصول المستعمل . ومن أمثلة هذه الأجهزة ما يقوم بالتقطيع والتقشير للثمار والطواحين اليدوية ، وأجهزة الخلط ، وأجهزة التقطيع والفرم ، وأجهزة العصر .. وغيرها . وعلى ذلك .. يمكن تجزئة معظم المحاصيل إلى قطع صغيرة للعينات الفرعية بواسطة مجموعة من الأجهزة السابقة . وبعد تقطيع العينة تجزأ كل عينة فرعية إلى أربعة أجزاء ، ويخلط كل جزئين متقابلين ، ثم تقسم بنفس الطريقة إلى أجزاء أخرى ، وتكرر هذه العملية حتى يصل وزن العينة الفرعية إلى الوزن المطلوب للتحليل . وتؤخذ عينة فرعية مزدوجة أيضاً من الأجزاء المرفوضة ، وبنفس الطريقة المتبعة فى التقسيم السابق .

تستعمل هذه الطريقة فى العينات الصلبة والنصف صلبة . أما السوائل فيمكن تقسيمها بنفس النظام ، مع ملاحظة ضمان مزج مكونات المخلوط .

٢ - طرق التجهيز Type of processing

المقصود بالتجهيز هنا تحضير المستخلص الذى ستجرى عليه عملية التحليل . وتوجد طريقتان متبعتان فى التجهيز . الأولى . : وتسمى بالطريقة الجافة Dry ، والثانية : تسمى بالطريقة المبتلة Wet . وقبل ظهور المبيدات السارية داخل النباتات ، مثل المبيدات العضوية المحتوية على الفوسفور ، كانت معظم عمليات التجهيز تجرى بالطريقة الجافة كما يلى : تجفف العينة ثم تطحن طحناً مناسباً ، ثم تتم عملية الاستخلاص فى جهاز مثل « سوكسلت » أو تنقع العينة فى المذيب المناسب لمدد مناسبة ، ثم يؤخذ الراشح للتحليل . وعندما ظهرت المبيدات العضوية وجد أن هذه الطريقة غير عملية ، حتى مع المبيدات المعروف عنها أنها ثابتة ، مثل الـ د . د . ت ، فقد وجد أن أى تغير أو اختلاف فى طريقة التجفيف يؤدى إلى اختلاف أو فقد فى كمية المبيد المقدرة . علاوة على ذلك .. فبعض المبيدات العضوية تفقد نتيجة الحرارة والأبخرة . ونتيجة لذلك جربت الطريقة المبتلة أخيراً بإتمام عملية نقل المبيد من العينة النباتية إلى المذيب ، وهذه الطريقة مثل الجافة تحتاج إلى تقسيم العينة إلى أجزاء دقيقة أو فرمها . وتجرى هذه العملية فى أجهزة خاصة ، مثل الخلاط ، وقد تجرى عملية الفرم مع المذيب مباشرة أو بدونه . ففى حالة العينات ذات التركيب المائى ، مثل : الطماطم ، والعنب ،

فإن عملية الفرم مع المذيبات غير القابلة للمزج بالماء قد تؤدى إلى تكوين مستحلبات ، وفى هذه الحالة يفضل فرم العينة الفرعية أولاً ، دون إضافة مذيب ، أو بواسطة مذيب قابل للمزج بالماء ، مثل : الأسيتون أو كحول الايزوبروبانول . وفى النهاية يضاف المذيب المناسب للعملية . وفى حالة تكوين مستحلبات يجب كسرها . ويتم ذلك بإضافة كمية كبيرة من كبريتات الصوديوم اللامائية ، أو استعمال جهاز الطرد المركزى ، أو يحرك المخلوط على درجة حرارة ١٠°م لمدة ٢ – ٣ أيام فى أوعية خاصة محكمة القفل .

وبعد فرم العينة الفرعية تنقل إلى أوعية مناسبة محكمة القفل ، ثم تقلب ميكانيكيا فى أجهزة الخلط لإتمام عملية خلط العينة المفرومة بالمذيب من جهة ، ومن جهة أخرى لزيادة تفتيت العينة . وفى النهاية يروق المستخلص ، ويرشح الرائق خلال ورق ترشيح ، ويعبأ فى زجاجات مناسبة تخزن فيها حتى ميعاد التحليل ، أو حتى عمليات التنظيف التى تجرى قبل التحليل .

ملاحظات تجب مراعاتها فى عمليات الاستخلاص

أولاً : المستخلصات المأخوذة من النباتات أو الأجزاء الحيوانية أو التربة أو اللبن تسمى عادة Stripping solutions ، أو المحاليل المحتوية على المبيد المنزوع . وهذا التعريف أقرب من كلمة استخلاص Extraction ، حيث إنه فى حالة النزع يقصد به المحلول الناتج من عملية استخلاص واحدة ، ولا يشترط أن يكون الاستخلاص كاملاً . أما فى حالة الاستخلاص .. فالمقصود بها المحلول الناتج بعد عمليات متكررة للاستخلاص حتى تحصل على مستخلص كامل للمبيد تحت الاختبار .

ثانيا : نسبة المذيب للمادة المراد استخلاصها Solvent/ substrste وجد نتيجة للتجارب أن ٢ سم^{٢} من المذيب لكل ١ حجم من المادة النباتية تعطى عملية استخلاص كافية عادة مع قليل من الصعوبات الناتجة من عمليات الاستحلاب .

ثالثا : فى حالة تكوين مستحلبات صعبة العلاج توجد عادة أربع طرق للتخلص منها أو كسرها :

١ – زيادة نسبة المذيب للمادة المستخلصة . فقد وجد مثلاً أن بعض أنواع العنب والخوخ تحتاج إلى ٤ – ٨ سم^{٢} من البنزين لكل ١ حجم من المادة لتعطى مستخلصاً رائقاً بدرجة كافية .

٢ – استعمال مذيب مساعد ، كأن تخلط العينة بحجم مماثل من مذيب مساعد ، مثل : كحول الأيزوبروبانول ، ثم يضاف المذيب المراد استعماله بالنسبة المقررة (٢ سم^{٣} / ١ حجم من المادة النباتية) . ويعمل كحول الأيزوبروبانول فى هذه الحالة كمذيب مساعد لكسر المستحلب .

٣ – كسر المستحلب ميكانيكيا باستعمال الطرد المركزى ، إلا أن هذه العملية تجرى عادة فى حالة الحجوم الصغيرة من المستخلصات .

٤ - تغيير الجذب بين المعامل السطحى للسوائل المستعملة باستخدام مواد معينة يجب اختيارها على أساس قدرته على امتصاص المبيد .

رابعا : التحكم فى قوة وفترة عملية الهرس .

كفاءة العملية Efficieney of Processing

كما هو معلوم يوجد كثير من أجهزة الاستخلاص . وكثير من الطرق المستعملة لهذا الغرض فى المعامل المختلفة ، وعلى ذلك ، تختلف كفاءة العملية بين معمل وآخر ، إلا أنها غالباً تعطى نتائج ثابتة فى المعمل الواحد ، وعليه .. وللحصول على نتائج موحدة يجب توحيد طريقة الاستخلاص ، ثم تقدر عادة كفاءة جهاز الاستخلاص بالمدة اللازمة للحصول على الأتزان الخاص بتركيز المبيد بين المذيب والمادة المستخلصة .

فمن المعروف أن تركيز المبيد فى المحلول يزداد فى الدقائق الأولى من الاستخلاص حتى نصف ساعة ، ثم تظل النسبة ثابتة أو تزيد زيادة طفيفة بزيادة المدة ، وغالباً يوقف الاستخلاص توفيراً للوقت والمجهود إذا كانت الفترة الأولى كافية لاستخلاص معظم المبيد .

تقدر كذلك كفاءة عملية الاستخلاص بتكرار العملية باستعمال مذيب جديد على العينة التى سبق استخلاصها وتقدير مدى ما يمكن استخلاصه فى العملية الثانية . وعادة تعطى عملية الاستخلاص الأولى نسبه عالية تصل إلى ٨٠ - ٩٠٪ من الكمية الموجودة فى العينة . وعملية الاستخلاص الثانية تعطى نسبة تصل إلى ٢٠٪ . وفى الأعمال الروتينية يكتفى بالعملية الأولى من الأستخلاص ، بشرط تثبيت مدة الاستخلاص فى جميع المعاملات .

٣ - عملية تخزين المستخلص Storage

يجب حفظ المستخلص تحت ظروف خاصة لاتسمح بأى تغير فى تركيب المبيد ، حتى ميعاد إجراء عملية التحليل . وفى حالة المبيدات المحتوية على الفوسفور ، التى تتحلل بدرجة كبيرة على درجة الحرارة العادية ، خاصة فى وجود الرطوبة العالية ، يجب أن يتم التحليل فوراً بدون أى تأخير .

وعلى العموم .. فإنه فى العينات والحالات التى لا يمكن تلافى التأخير فيها يجب إجراء عمليات التحليل فيها تحت ظروف واحدة . بعد الترشيح يخزن المستخلص الرائق فى زجاجات خاصة ، وتوضع فى ثلاجات على درجة حرارة ٥٣ م . وحتى على هذه الدرجة المنخفضة يكون هناك احتمال لحدوث فقد فى كمية المبيد أثناء التخزين . وهذا يجب التأكد منه وتقديره . وعلى سبيل المثال .. فقد أمكن تخزين مبيد الباراثيون النقى فى محلول بنزين تحت هذه الظروف لمدة طويلة جدا .. بينما حدث فقد عند تخزين المادة التجارية فى مستخلص البنزين الخاص بإحدى العينات النباتية . وقد

وجد مثلا أن مستخلص البنزين للب التفاح المحتوى على الباراثيون فقد ٣٠٪ من محتويات الباراثيون خلال ٥ أيام من التخزين على درجة ٣° م ، بينما فقد مستخلص البنزين لزيت البرتقال ٢٠٪ من مبيد الباراثيون خلال ١٠ أيام . ويلاحظ أن البنزين هو أحد المذيبات الشائعة الاستعمال ، ولكنه يتجمد على هذه الدرجة . أما فى حالة استعمال مذيبات أخرى .. فيمكن التخزين على درجات حرارة أكثر انخفاضاً . وعلى العموم .. فمن المرغوب فيه تخزين المستخلصات على درجات حرارة تحت الصفر إذا كانت مدة التخزين ستطول أكثر من اللازم ، وخاصة فى حالة استعمال المبيدات المتطايرة . ويمكن القول بصفة عامة إن المبيدات المحتوية على الفوسفور ليست سهلة التخزين على صورة مستخلصات ، فى حين أن المبيدات الكلورينية يمكن تخزينها – وبأمان – فى المحاليل ، وعلى درجة ٣° م . ومن الأمور التى ينصح بها القائم بعملية التخزين ضرورة عمل اختبار تأكيدى عند تخزين المستخلصات لتقدير نسبة الفقد فى المبيد ، وعلاقته بطول فترة التخزين ، وذلك بإضافة كمية معلومة من المبيد إلى مستخلص نباتى خال من المبيد ، تقدر فيه نسبة الفقد على فترات معلومة . والمتبع عادة هو إضافة ٥ ملليجرام من مبيد تحت الاختبار إلى مستخلص ناتج من رطل من المادة النباتية محل التقدير .

٤ – عملية تنظيف المستخلص قبل التحليل Clean - up

يوجد كثير من الطرق الدقيقة والحساسة للقياس الكمى النهائى للمبيدات ، وذلك إذا أمكن فصلها من المستخلص فى حالتها الأصلية ، أو على صورة مشتقات . وتجب الإشارة إلى أن أصعب مراحل البحث والتحليل الخاص بمخلفات المبيدات تتمثل فى محاولة فصلها من مستخلصاتها ، واستبعاد المواد الغريبة الموجودة فى المستخلصات ، والناتجة عن عمليات تجهيز العينات . وهذه العمليات تسمى بالتنظيف Clean- up ، وهى تشمل كل الخطوات اللازم إجراؤها للحصول على مكونات المستخلص المرغوب تحليلها وبكميات مناسبة للقياس والتقدير بأى طريقة مناسبة ، بما فيها استخدام الأجهزة . ومن المعلوم أن المبيد الفعال قد يوجد فى المادة الحاملة بكميات بسيطة جدا أقل من جزء واحد فى المليون ، أو نصف ملليجرام لكل رطل . ومن المؤسف أنه فى خلال عملية نزع أو استخلاص المبيد من الأجزاء النباتية قد يتكون خلال هذه العملية مستخلصات نباتية أخرى تصل فى حالة الزيتون مثلًا إلى ٣٠ جرام من المستخلصات النباتية لعملية التنظيف ، أو لعملية عزل المبيد المطلوب قبل عمليات التحليل .

ويراعى ملاحظة عدم وجود قاعدة عامة يمكن تطبيقها بالنسبة لمبيد معين على مجموعة من النباتات ، أو بالنسبة لمجموعة من المبيدات على نبات معين . فلكل مبيد سلوك خاص على كل نبات أو جزء نباتى مختلف ، وعليه .. فإن تحليل مخلفات المبيدات يتم بناء على دراسات سابقة جربت فيها مختلف الطرق المتاحة للتنظيف قبل عمليات التحليل .

٥ – عمليات التحليل (قياس تركيز المبيد)

أول خطوة لتوضيح الخطورة المرتبطة بالمواد المتخلفة عن المبيدات تتمثل فى إيجاد ونشر نتائج

التحليلات الخاصة بالمخلفات على أو فى المحاصيل المعاملة وقت الحصاد الطبيعى لكل محصول ، وتوضيح مدى بقاء أو ثبات هذه المخلفات داخل المواد الغذائية . وخلال السنوات العشر الماضية دأبت مجموعة من المنظمات الدولية ، علاوة على الجامعات ومعاهد البحث العلمى فى مختلف أنحاء العالم ، على التعاون والبحث فى مجال إيجاد أنسب الطرق وأفضلها لتقدير مخلفات المبيدات على المواد الغذائية ومن الطبيعى أنه للحصول على بيانات دقيقة يجب توفر طرق تحليل مناسبة وذات حساسية مناسبة . وهذه تتوقف على درجة سمية المبيد . فمثلاً بعض المبيدات ذات درجة السمية العالية تحتاج إلى طرق أكثر حساسية فى التقدير (١, ٠ — ٠١, ٠ جزء فى المليون) . علاوة على ذلك .. يجب توفر الطرق التحليلية المتخصصة ، خصوصاً عند تقدير وقياس معاملات غير معروفة ، أو عند استعمال مخاليط من المبيدات على محصول معد للاستهلاك الآدمى . وهذه العمليات التحليلية تحتاج إلى مهارة وخبرة فى إجراء مثل هذه التجارب ، حتى تعطى نتائج يمكن الاعتماد عليها . والقائم بالعملية يحتاج فى الواقع إلى خبرة وأن يكون تحت إشراف خبراء لفترة كافية حتى يمكنه الإلمام بالصعوبات التى قد تواجهه فى حياته العملية . ومن ضمن هذه الصعوبات ماوجد عند تقدير مادة الباراثيون من وجود تشابة بينها وبين المواد الإضافية للمطاط . وعلى ذلك .. حدثت عند استعمال الأنابيب أو السدادات الكاوتشوك فى أجهزة التقدير نتائج مضللة وغير دقيقة . وإذا كان القائم بعملية التحليل على غير دراية بهذا النوع من التداخلات تكون النتائج المنشورة مضللة . ولايخفى ماتتكلفه طرق حساسة للتحليل من مصاريف باهظة . وقد وجد مثلاً فى أمريكا أن إيجاد طريقة دقيقة خاصة لنوع معين من المبيدات تكلفت حوالى ٥٠ ألف دولار . وقد قسمت الطرق المتبعة تبعاً لسهولتها إلى ثلاث مجاميع هى :

١ — الطرق أو المقاييس الحيوية .

٢ — الطرق أو المقاييس الطبيعية .

٣ — الطرق أو المقاييس الكيميائية

وهذا التقسيم مبنى على أن التفاعل فى الحالة الأولى بين المبيد ومادة حية ، وفى الحالة الثانية مع طاقة كهربائية مغناطيسية ، وفى الحالة الثالثة مع مادة كيميائية أخرى . وأن اختيار أى من هذه الطرق فى العمليات التحليلية يتحدد ويتأثر بوجود أو غياب المواد الغريبة (شوائب) فى المستخلص النهائى الناتج من العينات النباتية بعد عمليات التنظيف النهائى .

١ — المقاييس الحيوية — Biological measurements

وهذه تتضمن نوعين من الاختبارات . الأول : وهو مايطلق عليه اختبارات حيوية Bioassay ، وتتم باستخدام حشرات حية أو أنواع من المفصليات أو السمك الصغير .. الثانى : هو الاختبارات الكيميائية الحيوية Biochemical tests ، وتجرى بتقدير وقياس تأثير المبيدات أو مشتقاتها على أجهزة حية

معزولة ، أو على أجهزة إنزيمية . وفى الاختبارات الكمية بواسطة الحشرات تستعمل عادة حشرات الذباب المنزلى ، أو يرقات البعوض ، أو أنواع من الدروسوفيلا . ومن بين مفصليات الأرجل المستعملة براغيث الماء . ومن بين الأسماك المستعملة السمك الذهبى Golden fish ، والـ Top minno ، والـ Gyppy . ومن ضمن الأجهزة الحية المستعملة الحبل العصبى فى الصرصور ، أو عضلات الضفدعة .. ومن ضمن النظم الإنزيمية الكولين إستريز ، والكربونيك أنهيدريز .

وعلى العموم .. فأهم الاختبارات الحيوية المستعملة تتوقف على الآتى :

(أ) اختبارات حيوية بواسطة الحشرات

وهى إلى عهد قريب كانت قاصرة على اختبارات المبيدات بغرض تقسيمها ، إلا أنها الآن تستعمل لتقدير المواد المتخلفة وبكميات قليلة Microbioassay . ومن مميزات هذه الطريقة عدم تأثرها غالباً بوجود مواد غريبة فى المستخلصات النباتية أو الحيوانية . ومن أهم الطرق التى جربت واستعملت فيها الذبابة المنزلية مايعرف باختبار التمييز المقارن Ranking method ، والغرض منها الكشف عن وجود أو غياب المخلفات . **والطريقة الثانية هى طريقة الجرعة النصف قاتلة LD_{50} method ، والغرض منها** حساب مخلفات المبيد وتأثيره على الحشرة . والطريقة الثالثة هى طريقة الاستيفاء Inter- polation method ، والغرض منها تقييم المخلفات الصغيرة أو الكبيرة للمبيدات . وفى جميع هذه الطرق يجب عمل مستخلصات بدون مبيد للتجارب Control . ولزيادة حساسية ودقة هذه الاختبارات فى وجود المواد المختلفة فى المستخلصات وبكميات قليلة وبدرجة غير مميتة Sublethal يمكن إضافة كميات معلومة من المبيد إلى المستخلص الأصلى تحت الاختبار (تقوية) ، وعمل تصحيح للكمية المضافة . وباستعمال هذه الطريقة أمكن تقدير كميات من المواد المتخلفة حتى ٠,٤ ميكروجرام من مادة الألدرين فى وجود ملليجرامات قليلة من المستخلص النهائى ، أو ١٠ ميكروجرام فى ١٠٠ جرام من العينة ؛ **أى ما يساوى سُبع الجرعة النصفية القاتلة LD_{50} . وعلى العموم .. تجب ملاحظة أن هذه** الطرق الحيوية عموماً تعطى نتائج مرتفعة نسبيًّا عن الواقع ، فى حين أن الطرق الكيميائية للتقدير قد تعطى نتائج منخفضة نسبياً عن الواقع ، وذلك لوجود شوائب فى المستخلصات النباتية قد تغطى على تأثير المبيد على الحشرات فى الحالة الأولى ؛ فتسبب انخفاض النتيجة . أما فى الحالة الثانية ، فقد تتداخل ؛ مسببة ارتفاعاً فى النتيجة .

(ب) اختبارات حيوية بواسطة المفصليات

استعلمت الحيوانات القشرية المائية المعروفة باسم براغيث الماء **Daphnia Pulex** بنجاح فى التقدير الكمى لمخلفات المبيدات . وقد أمكن بهذه الطريقة تقدير كميات من المبيد أقل من واحد ملليجرام من الخضروات وبدقة متناهية ، عنها فى الطريقة السابقة التى استخدم فيها الذباب . ويتم التقييم عادة بتقدير كمية المبيد الموجودة فى المستخلص بالمقارنة بنتائج مستخلصات أخرى مضافة إليها كميات معلومة من نفس المبيد تحت الاختبار (التقوية) . وقد أمكن بهذ الطريقة أيضاً تقدير مخلفات مبيد

الديازينون فى القنبيط حتى مستوى ٧, ٠ جزء فى المليون والباراثيون فى الكريز حتى مستوى ١, ٠ جزء فى المليون .

(جـ) اختبارات حيوية بواسطة الأسماك

كثيراً ما استعملت الأسماك الصغيرة فى الاختبارات الحيوية كطريقة للكشف عن آثار المبيدات الحشرية من أصل نباتى . ويلاحظ أن الأسماك المستعملة فى التجارب يجب أن تكون كلها ذات حجم واحد ، ولايقل العدد عن عشرة فى الاختبار الواحد ، ولاتستعمل الأسماك الكبيرة لأنها تعيش لمدد أطول ، وتتحمل المبيد لفترة أطول من الأسماك الصغيرة . وفى اختبار مبيد الـ د . د . ت مثلاً وجد أن السمكة الواحدة تحتاج لإحداث التسمم لحوالى ١٠ ملليجرام مبيد فى لتر من الماء .

(د) استعمال الأجهزة الحية المعزولة

وتستعمل هذه الطريقة بكثرة فى دراسة علم العقاقير Pharmacology ، إلا أنها استعملت أخيراً وبقلة فى الكشف عن الكميات الضئيلة من المبيدات الحشرية . ومن أهم الدراسات التى أجريت بنجاح هى استعمال الأحبال العصبية للصراصير للكشف عن مستخلصات البيرثرين .

(هـ) استعمال الأجهزة الإنزيمية

وهذه تتطلب استعمال الإنزيمات أو مستحضراتها ، والتى تظهر تفاعلاً واضحاً مع المبيدات . ومن أهم الإنزيمات التى استعملت بنجاح إنزيم الكولين إستريز المستخلص من خلايا الدم الحمراء للإنسان ، أو من الجهاز العصبى المركزى للحشرات . وقد استعمل بنجاح فى تقدير المبيدات الفوسفورية العضوية حتى مستوى ١, ٠ جزء فى المليون ، أو ١, ٠ جزء فى البليون . أما إنزيم الكربونيك أنهيدريز ، فيستخرج من دم الإنسان ، وقد استعمل بنجاح فى تقدير مبيد الـ د . د . ت حتى مستوى ٤, ٠ جزء فى المليون .

٢ – المقاييس الطبيعية

خلال السنوات العشر الماضية ظهرت زيادة كبيرة فى استعمال الأسس والطرق المتبعة فى المقاييس الطبيعية عند تقدير المبيدات الحشرية . والصعوبة فى استعمال هذه الطرق تتمثل فى ارتفاع تكاليف تجهيز المعامل ، ولو أن ما يعوض هذه التكاليف هو الدقة المتناهية التى تسفر عنها تقديرات هذه المعامل . ومعظم المعامل الحديثة المتخصصة لتقدير المبيدات الحشرية تستعمل الآن هذه الأجهزة الحديثة . ومن أهم الاختبارات :

(أ) اختبار تستعمل فيه الأشعة فوق البنفسجية وتحت الحمراء .

(ب) اختبار يستعمل فيه الاستقطاب الضوئى .

(جـ) اختبارات تستعمل فيها النظائر المشعة .

٣ - المقاييس الكيميائية

وتشمل ما يعتمد على قياس الضغط البخارى ، أو التعادل ، أو الترسيب ، أو اللون .

الفصـــل الرابـــع

أهميــة مستحضرات المبيدات
فى مكافحة الآفات

أولاً : مقدمـــة
ثانياً : بعض المعلومات والمصطلحات الأساسية فى مجال مستحضرات المبيدات
ثالثاً : الخواص المحددة لكفاءة المستحضرات

الفصل الرابع

أهمية مستحضرات المبيدات فى مكافحة الآفات

importance of pesticides Formulations in pest Control

أولاً : مقدمة

من الأسباب الرئيسية التى دفعت المؤلفين لتناول هذا الموضوع الإيمان العميق بأهمية الدور الذى يمكن أن تلعبه عملية تجهيز المادة الفعالة كمستحضرات قابلة للتطبيق الحقلى فى التغلب على العديد من المشاكل التى يعانى منها المشتغلون بمكافحة الآفات بالوسائل الكيميائية . وانطلاقاً من هذا المفهوم يمكن القول بأن المكافحة الناجحة تتحقق باختيار المبيد المناسب المجهز على الصورة المناسبة Formulation ليستخدم ضد الآفة المناسبة فى التوقيت المناسب وبتكلفة مناسبة . وهناك العديد من الأمثلة التى تؤيد هذا المفهوم ، فلا يمكن لأحد أن ينكر أفضلية المبيد الفوسفورى « النوفاكرون » من ناحية التأثير على الآفات ، بالمقارنة « بالآزودرين » ، بالرغم من احتواء المبيدين على نفس المادة الفعالة « مونوكروتوفوس » ، والسبب يتمثل فى ملاءمة المستحضر الخاص بالنوفاكرون للتطبيق الحقلى وسلوكه حتى يحدث الفعل الإبادى ضد الحشرات المستهدفة بدرجة أفضل من مستحضر الأزودرين . وهناك فرق كبير بين فاعلية وسلوك المستحضرات المختلفة لنفس المبيد ، مما أدى بالمشتغلين فى ميدان مكافحة الآفات إلى تفضيل الصورة السائلة عن المساحيق والمحببات وغيرها . وما يحدث الآن من عدم الإقبال على مستحضرات المبيدات التى تجهز محليًا — بالرغم من احتوائها على نفس المواد الفعالة الموجودة فى المستحضرات المستوردة – لخير دليل على أهمية التكنولوجيا الخاصة بمجال تجهيز الصور المناسبة للمبيدات .

ولقد سبق التنويه إلى أهمية وضرورة الحرص عند التعامل فى توفير احتياجات الدولة أو المؤسسة أو المزرعة من المبيدات ، حيث يفضل التعامل مع الشركات والمصانع الموثوق بها عالمياً ومحليًا ، خاصة فى المجال العلمى والتجارى والأخلاقى . وعلى المسئول عن هذا الموضوع أن يأخذ فى الاعتبار – وبأقصى درجة من الجدية – المواصفات الخاصة Specifications بالمادة الكيميائية الفعالة ، وكذلك مواصفات المستحضر المطلوب ، ولا يسمح بأى اختلاف خارج النطاق الذى تسمح به القواعد الدولية والمحلية التى تنظم تداول المبيدات .

وسنحاول فى هذا الجزء تناول المعلومات الأساسية فى مجال تجهيز مستحضرات المبيدات وأهميتها ، وأهم الاختبارات المعملية الضرورية للحكم على صلاحية المستحضرات قبل السماح بتداولها واستخدامها فى مجال مكافحة الآفات .

ومن المعروف أن مستحضر المبيد يحتوى على المادة الفعالة بتركيز محدد ومعلوم ، بالإضافة إلى العديد من المواد الإضافية Adjuvants ، مثل : المواد الخاملة المالئة ، والمواد المساعدة للاستحلاب ، والمساعدة للبلل ، والمذيبات ، والمواد اللاصقة ، والمواد المانعة للتكتل ، علاوة على العديد من المواد المتخصصة ، بما يحقق فى النهاية الحصول على المستحضر الكلى المرغوب . من هذا يتضح ــ وبسهولة حتى للرجل العادى ــ أن المستحضرات عبارة عن نظم غاية فى التعقيد ، حيث إن أى بند من البنود المشار إليها أعلاه تشمل العديد من المركبات ، بعضها يتكون من مشابهات مختلفة أو سلاسل كيميائية كبيرة ، لذلك يجب أن ينظر للمستحضر كوحدة متكاملة ، فليس المهم المواصفات الكيميائية فقط ، ولكن الحالة الطبيعية للمخلوط ، حيث إن تتابع خلط المكونات قد يؤثر بدرجة كبيرة على خواص المستحضر .

وهناك تعبير شائع يقول : « تجهيز المستحضرات يعتبر أحد الفنون ، أكثر منه علم » . وهذا المفهوم لا يساعد فى فهم كيمياء المستحضرات وكيفية عملها . وتتشابه كيمياء المستحضرات فى كثير من الأمور مع الفن من حيث التصميم الخاص بالشكل والمظهر واللون ، وكل هذه تخضع للأسباب العلمية ، وصولاً إلى المستحضر المناسب ، لذلك يتضافر الفن والعلم فى هذا المجال بنسب تتوقف على الغرض من تجهيز المستحضر نفسه الذى تتحدد فائدته إذا غطى الاحتياجين التاليين :

(١) أعلى فعالية (٢) أقل خطر

وهذان المعياران يطلق عليهما « النوعية المناسبة Optimal quality » . وفى المستقبل ستزداد أهمية عامل تقليل الضرر بدرجة كبيرة ، ومن ثم تصبح النسبة بين الفائدة والمخاطرة Benefit Versus Risk ذات شأن كبير .

ولفهم طبيعة وأهمية تجهيز المستحضرات يمكن المقارنة بينهما وبين صانع الحلل « الترزى » . فمن المسلم به أن الحلة المناسبة هى التى تجهز خصيصاً لصاحبها بمقاساته ومواصفات خاصة يريدها ، بالرغم من أن الحلل الجاهزة قد تكون مقبولة فى بعض الأحيان ولأغراض معينة ، ولكنها لا تصل بحال من الأحوال لدرجة التفصيل الخاصة ، ومعنى ذلك أن التجهيزات القياسية تكون ذات فائدة محددة ، ولو أنه فى العديد من البلدان ترتفع الأصوات مطالبة بالمزيد من التجهيزات القياسية ، بالرغم من أن نوعيتها وملاءمتها غير مضمونتين . واتخاذ قرار كيفية تجهيز المستحضرات فى البداية من أصعب الأمور على المشتغلين فى هذا المجال ، لأن ذلك يتوقف على كمية وقيمة المعلومات المتوفرة عن الغرض من استعمال المستحضر ، وطريقة الاستعمال ، وكذلك المعلومات الخاصة بالمادة الفعالة ، خاصة الصفات الطبيعية ، والكيميائية ، والبيولوجية ، والتكسيكولوجية ، لأن ذلك يحدد

سلوك المركب والتفاعلات التى قد تحدث له . والإلمام بهذه المعلومات يساعد ـــ وبنجاح ـــ على اختيار المذيب والمواد الإضافية وغيرها بصورة مناسبة .

وفيما يتعلق بخواص المركب الفعال يجب التنويه إلى أنه لا يتضمن مواصفات المادة العالية النقاوة ، بل يجب أن تؤخذ فى الاعتبار صفات المادة الفعالة العادية « Technical » التى لا يمكن ضمان عدم تغييرها من تحضيرة لأخرى ، ومن ثم يجب بذل الجهد لتلافى هذا التصور عن طريق عمل خط إنتاج مناسب بما يحقق تجانس مواصفات المادة الفعالة ، كما يجب تحديد الكميات والنسب المسموح بوجودها من الشوائب ، والتى تؤثر بدرجة كبيرة على الصفات الطبيعية والكيميائية للمادة الفعالة ، لأن بعض الشوائب تعمل كمواد مساعدة ، أو ـــ على العكس ـــ مثبطات لبعض التفاعلات المتميزة . وخير مثال على ذلك .. التفاعلات الخاصة بالتحلل المائى ، والأكسدة الانهيارية ، وتكوين المشابهات ، وغيرها نتيجة لوجود المواد الإضافية فى التحضير . ولقد ثبتت أهمية الدور الذى تحدثه الشوائب المثبطة على ثبات المركب عند التخزين «Storage stability» لإسترات الثيوفوسفوريك المعبأة فى أوان معدنية . ومن هذا تتحدد نوعية المستحضر على أساس المادة الفعالة والشوائب الموجودة معها . ويوضح جدول (٤ـــ١) تأثير الشوائب على المعايير الخاصة بنوعية المستحضرات .

جدول (٤ – ١) : تأثير الشوائب على معايير نوعية المستحضرات .

المعيار	تأثير الشوائب
نقطة الانصهار	–
الكثافة	+ ، –
الضغط البخارى	–
التطاير	–
الذوبان فى الماء (فى وجود حرارة)	+ ، –
الذوبان فى المذيبات (فى وجود حرارة)	+ ، –
معدل ثبات التحلل المائى	++ ، –
	+ ، ++/ ـــ
خواص سنتر Sinter	+/ ـــ
تحويلات البلورة	غالباً تحدث تأثيرات سائدة
درجة الصلابة	+/ ـــ
صفات الطحن	+/ ـــ ، –
توزيع الجسيمات	غالباً تحدث تأثيرات سائدة

(++) زيادة كبيرة (+) زيادة عادية (ـــ) نقص كبير (–) نقص عادى

وأى خطأ فى المستحضر المجهز لا يمكن تجاهله ، حيث يمكن اكتشافه بسهولة . ومن الثابت أن المستحضر غير الملائم يقضى تماماً على مستقبل المركب ، بصرف النظر عن شدة فعالية وكفاءة المادة الفعالة المحتوى عليها .

ثانياً : بعض المعلومات والمصطلحات الأساسية فى مجال مستحضرات المبيدات

يمكن تقسيم مستحضرات المبيدات إلى قسمين رئيسيين تبعاً للصورة الطبيعية الموجودة عليها ، وهما المستحضرات السائلة والجافة ، وتحت كل منهما تحت أقسام يمكن الإشارة إليها باختصار فيما يلى :

١ - المستحضرات السائلة Liquid Formulations

١ - المركبات الزيتية Oil Concentrates

عبارة عن مستحضرات سائلة تحتوى على تركيز عال من المواد الفعالة ، وتستعمل بدون تخفيف كما فى الرش بالحجم المتناهى فى الدقة « ULV » ، أو تخفف للتركيز المناسب باستخدام مذيب أيدروكربونى قليل التكلفة ، مثل زيت الديزل . والمركز يعبر عنه على أساس وزن المادة الفعالة لكل وحدة حجمية ، أو يعبر عنه كنسبة مئوية لوزن المادة الفعالة . ومن الضرورى أن يحدث امتزاج بين مكونات المركز بمجرد رجه مع المادة الزيتية المخففة . ويشيع استخدام مذيبات الزيلين أو النافثا العطرية الثقيلة كمذيبات للمادة الفعالة فى المستحضرات الزيتية المركزة . وقد يستخدم الأيزوبروبانول أو الهكسان الحلقى فى حالة المبيدات ذات الذوبان المحدود فى الأيدروكربونات العطرية . ومن المناسب استخدام المذيبات القطبية . وهذه المستحضرات تستخدم فى المبيدات الخاصة بمكافحة الآفات التى لها علاقة بالصحة العامة بطريقة التضبيب « Fogging » ، أو الرذاذ « ULV » .

٢ - المركزات القابلة للاستحلاب Emulsifiable Concentrates

تتماثل مع المركزات الزيتية فيما عدا احتوائها على مواد ذات جذب سطحى Surfactants ، أو مواد تساعد على الاستحلاب Emulsifiers ، مما يسمح بتخفيف المركز بالماء عند التطبيق الحقلى . وللحصول على أفضل النتائج يحسن أن تكون المذيبات الموجودة غير قابلة للامتزاج مع الماء . ومن أكثر المذيبات شيوعاً : الزيلين ومشتقاته ، والنافثا العطرية الثقيلة . وهى من أكثر المستحضرات شيوعاً ، حيث ثبتت فعاليتها تحت ظروف مختلفة ، كما يسهل تخزينها وتعبئتها . ويمكن القول إن المركزالقابل للاستحلاب النموذجى غير موجود حتى الآن ، حيث لابد أن يمتزج بالماء فى لحظة الخلط وبعد التقليب البسيط ، كما يجب أن تظل متجانسة ولا تنفصل أثناء الرش .

٣ – المركزات المائية Aqueous Concentrates

وهى مركزات المبيدات الذائبة فى الماء . ومن أحسن الأمثلة أملاح الأحماض الخاصة بمبيدات الحشائش . ويعبر عن تركيز هذه المستحضرات بكمية الحامض فى وحدة الحجم . وحيث إن المادة الفعالة تذوب فى الماء ، فلا توجد مشاكل خاصة بالامتزاج والانتشار والتعلق إلا فى حالات احتواء ماء التخفيف على أملاح المغنسيوم أو الكالسيوم أو الحديد ، حيث تعمل على تكوين رواسب غير ذائبة .

٤ – المحاليل الزيتية Oil Solutions

وهى مستحضرات جاهزة للتطبيق الفورى ، حيث تحتوى على مذيب عديم اللون قليل الرائحة من مجموعة الكيروسين والمبيد الكيميائى الفعال بتركيز قليل (أقل من ٥٪ بالوزن) ، وتستخدم فى مكافحة الآفات المنزلية . ويجب ألا تحتوى على أى صبغة ، كما تكون ذات نقطة وميض عالية لتفادى أخطار الحريق .

٥ – المركزات القابلة للاستحلاب المقلوبة Invert Emulsifiable Concentrates

وهى صورة مميزة عن المركزات القابلة للاستحلاب العادية ، حيث إنه عند تخفيفها بالماء نحصل على مستحلب ، الوسط الخارجى أو المستمر فيه هو الجزء الزيتى ، بينما الوسط الداخلى أو غير المستمر هو الماء . وتستخدم هذه المركزات أساساً فى تجهيزات إسترات مبيدات الحشائش التى تذوب فى الزيت . والمذيب عادة يكون مادة زيتية ذات ضغط بخارى منخفض . والتخفيف عند التطبيق الحقلى يحدث بنسبة أقل مما فى حالة المركزات العادية ، وغالباً ماتكون بمعدل ١ : ١٠ حجم / حجم . ومن أكبر مميزات هذه المستحضرات تكوينها لقطرات كبيرة عن المركزات العادية عند خروجها من فتحة بجهاز الرش والتوزيع ، كما أن معدل البخر للوسط المستمر الزيتى قليل ، كما لايحدث نقص فى حجم القطرة من وقت خروجها من الرشاشة وحتى وصولها للهدف ، كما إن احتمال الانتشار Drift قليل للغاية .

٢ – المستحضرات الجافة Dry Formulations

تشمل المستحضرات الجافة على أنواع مختلفة ، مثل : مساحيق التعفير المركزة ، والمساحيق القابلة للانتشار فى الماء ، ومساحيق التعفير العادية والمحببات والأقراص ، والمساحيق الشديدة الذوبان التى تنساب مع الماء والمحببات القابلة للانتشار والكبسولات الدقيقة . كما تشتمل المستحضرات الجافة التى تخلط مع الماء عند التطبيق والمساحيق القابلة للانتشار فى الماء ، والتى تنساب مع الماء والمحببات والكبسولات الدقيقة . وتستخدم مساحيق التعفير والمحببات فى صورة جافة . أما المساحيق المركزة ، فتخلط بمواد مخففة محلية قليلة التكاليف . وعموماً .. فإن تعبئة المستحضرات الجافة أقل صعوبة من تعبئة المستحضرات السائلة . وفيما يلى وصف مختصر لأنواع المستحضرات الجافة .

١ – المساحيق الأساسية أو المركزة Dusts bases or Concentrates

وهى على صورة مساحيق جافة تحتوى على تركيزات عالية من المواد الفعالة تتراوح بين ٢٥ إلى ٧٥٪ . ونادراً ما تستخدم مباشرة ، ولكنها تخفف بمادة مخففة خاملة مناسبة للتركيز النهائى المطلوب للتطبيق الحقلى . وغالباً ما تخلط الأسمدة مع المساحيق المركزة فى الصورة الجافة . وإذا كانت الأسمدة فى صورة محببة ، فلابد من استخدام مادة لاصقة لمنع انفصال الجسيمات الدقيقة من أساس المبيدات ، والتى يقل حجمها عن ٧٤ ميكرومتر .

٢ – المساحيق القابلة للانتشار فى الماء Water - dispersible powders

تشابه المساحيق الأساسية المركزة فيما عدا أنها مجهزة للتخفيف فى الماء عند التطبيق ، وتقاس جودة المستحضر على أساس سرعة ابتلاله وتعلقه فى الماء عند الخلط والتخفيف للتطبيق الحقلى ويمكن زيادة القابلية للبلل باختيار المواد المساعدة للبلل المناسبة ، والتى تقلل الجذب بين السطوح المائية وجسيمات المسحوق . ويمكن تحقيق أحسن درجة تعلق بتقليل حجم الجزيئات إلى ٤٤ ميكرومتر . والمواد ذات النشاط السطحى تضاف للمستحضرات بصورة منتظمة حتى تمنع تجمع الجسيمات ، وتقلل من معدل الترسيب . ويمكن الوصول للحجم المناسب للجسيمات عن طريق الطحن الهوائى للمركب حتى ١٠ ميكرومتر أو أقل ، وتستخدم هذه المساحيق فى عمل عجائن تعالج بها البذور .

٣ – مساحيق التعفير العادية Dusts

وهى مساحيق جافة دقيقة جداً ، وتجهز للتطبيق الحقلى ، حيث تحتوى على ١ ــ ١٠٪ من المادة الفعالة تبعاً لكفاءة المبيد فى الحقل ومعدل الاستخدام . ويجب ألا تكون هشة ، حتى يمكن قياس كميتها بدقة فى أجهزة التطبيق وحجم الجسيمات عادة أقل من ٧٤ ميكرومتر . وفى حالة التعفير الجوى يجب التغلب على ظاهرة الانتشار بالرياح «Drift» ، لذلك كان ضرورياً تجهيز جسيمات متوسطة الحجم ، وتحقيق توزيع متجانس . والتعفير الجوى أو الأرضى ذو فائدة كبيرة جداً ومتميزة عند معاملة النباتات المكتملة النمو ذات النمو الخضرى الكثيف ، حيث تغطى جميع مستويات النباتات وجانبى الأوراق .

٤ – الحبيبات Granules

تختلف عن المساحيق العادية فى كون حبيباتها تمر من مناخل ذات ثقوب من ٤ إلى ٨٠ مش . ويجب أن يقع ٩٠٪ من الحبيبات فى هذا المدى ، والباقى يتوزع تحته أو فوقه . ووجود الجزئيات الأصغر من ذلك يعتبر عيباً فى المستحضر يجب تلافيه ، لأنه ينتثر بالرياح خلال التطبيق ، كما يجب ألا تتعجن الحبيبات خلال التخزين ، كما يجب ألا تكون خفيفة جداً حتى يمكن تحديد الكمية

المطلوبة بالضبط عند التطبيق . وبناء على الظروف الحقلية تحدد خواص المحببات من حيث تكسيرها السريع أو البطيء فى وجود الرطوبة . ودرجة التكسير فى التربة تحدد معدل الانفراد . وتختلف نسبة المادة الفعالة فى المحببات من ١ إلى ٤٢٪ تبعاً لصفات المواد الفعالة ، والحاملة وغيرها من الصفات ، ومعدل الاستخدام .

٥ – المساحيق القابلة للانسياب مع الماء Flowables

ويطلق عليها كذلك المعلقات المركزة أو المركزات القابلة للانتشار فى الماء ، وتتكون من جزيئات دقيقة جدًا من المبيد الذى لا يذوب ، ولكنه ينتشر فى الماء . وحجم الحبيبات صغير يتراوح من ٢ إلى ٣ ميكرومتر . وهذه المساحيق غالبًا تحتوى على ٤٠٪ مواد صلبة بالوزن لكل وحدة حجمية من المحلول ، وهى مصممة لتكون شديدة الثبات مع احتمالات تكوين رواسب بسيطة يمكنها أن تنتشر عند إضافة المزيد من الماء . وثبات المحلول يتأثر بوجود كل من المواد الإلكتروليتية العديدة الذائبة فى الماء . كذلك المواد السطحية غير الأيونية . وقد تستخدم هذه المستحضرات مباشرة كما فى الرش المتناهى فى الدقة «ULV» ، أو تخفف بالماء المناسب عند التطبيق .

٦ – الأقراص Pellets

وهى مستحضرات جافة تحتوى على جزيئات ذات حجم أكبر مما فى المحببات (أكبر من ٤ مش) . وليس هناك حد أقصى لحجم الحبيبات ، ولكن الأقطار تتراوح من ٠,٦ إلى ١,٣ سم . وتجهز بخلط المادة الفعالة مع المادة الحاملة الخاملة المناسبة فى وجود مادة لاصقة عند الضرورة ، ثم تجهز الأقراص للحجم المناسب . ويتراوح تركيز المادة الفعالة من ١٪ (الطعوم السامة ، حيث تضاف إليها مواد جاذبة) إلى ٢٠ ــ ٢٥٪ فى حالة إضافة الأسمدة إليها .

٧ – المحببات القابلة للانتشار والتفرق فى الماء Dispersible granules

وهى تتكون من مواد مجزأة دقيقة جدًا تتحول إلى محببات عن طريق الضغط خلال عمليات التجهيز والتركيب ، وعندما توضع فى الماء تنتفخ الحبيبات وتتكسر إلى الوحدات الدقيقة مرة أخرى . ولكى يكون المستحضر جيدًا يجب أن يكون على درجة عالية من القابلية للانتشار فى الماء ، وسهل الانفصال إلى وحداته الأساسية التى يمكنها الخروج من أجهزة التوزيع فى ماكينات الرش ، كما يكون على درجة عالية من الثبات الطبيعى عند تعرضه للحرارة فى خلال عمليات التجهيز . وتمتاز هذه المستحضرات باحتوائها على تركيزات عالية من المادة الفعالة فى وحدة الوزن ، كما أنها خالية من الحبيبات التى تقع فى نطاق مساحيق التعفير .

وبعض المستحضرات الأخرى تكون ذات طبيعة خاصة ، وتستخدم لأغراض خاصة ، بصرف النظر عن كونها جافة أو سائلة . ونذكر منها ــ على سبيل المثال لا الحصر ــ ما يلى :

١ – الأيروسولات Aerosols

من أكثر الصور انتشارًا ، خاصة بعد الحرب العالمية . وهى محاليل للمادة الفعالة فى المذيب المناسب ، بالإضافة إلى المادة الغازية الحاملة Propellant التى قد تكون ذائبة فى محلول المبيد ، أو موجودة تحت ضغط مع ناشر الأيروسول . ويتحدد نظام خروج المحلول وحجم الجزيئات تبعًا لتصميم البشبورى المستخدم ، وكذا الضغط داخل العبوة . وهذا يتحدد طبقًا لمواصفات الغاز داخل العبوة . وهناك مستحضرات مائية وأخرى مائية/ مذيب ، وكلها تخضع لقوانين محلية ودولية خاصة مع الغاز الحامل . فكثير من الدول أوقفت استخدام مركبات الفلور الأيدروكربونية فى هذا المجال بعد ما ثبت أن زيادتها قد تستنزف طبقات الأوزون فى الجو .

٢ – الطعوم السامة Poison baits

وهى مستحضرات خاصة مجهزة لجذب وقتل بعض أنواع الحشرات والقوارض بالقرب أو فى البيئة الطبيعية ، حيث تستخدم كحاجز يعترض طريق الحشرات المهاجرة كالجراد (فى حقول الحبوب) ، بينما توضع مبيدات القوارض حول جذوع الأشجار فى البساتين لمنع مهاجمتها بالفئران . كما تستخدم مصائد الطعوم لمكافحة الخنفساء اليابانية فى الحدائق والبساتين ، وكذلك فى مكافحة ذبابة فاكهة البحر المتوسط . والطعوم السامة ذات صور وتركيبات طبيعية متعددة . ومن أهم مميزاتها فى مكافحة الآفات الزراعية أنها لا تترك مخلفات سامة على النبات المستهدف حمايته .

٣ – تغطية البذور Seed dressing

حيث يكون المستحضر من النوع الجاف أو السائل ، ولكل منها صور متعددة . ويشترط ألا تؤثر المعاملة على استزراع البذرة أو حيويتها . ومن المطلوب ألا تحدث البذور المعاملة أى حالات تسمم إذا تغذى عليها الإنسان أو الحيوان بعد ذلك . ويجب أن توضع مادة ملونة للتمييز بين البذور المعاملة وغير المعاملة بالمبيدات . وبعض مغطيات البذور مجهزة على صورة جافة مركزة ، حيث تضاف إلى البذور المراد معاملتها فى الصناديق الخاصة بماكينات الزراعة ، وهناك أيضاً المستحضرات التى على صورة المساحيق القابلة للانتشار فى الماء ، حيث تحضر عند التطبيق على صورة عجينة تدهن بها المناطق المراد حمايتها ، كما توجد المركزات القابلة للاستحلاب . ويخضع محتوى المادة الفعالة لنفس القواعد المعمول بها فى المستحضرات الأخرى .

٤ – مستحضرات الكبسولات Capsulated Formulations

وهى تمثل اتجاهاً جديداً فى عالم المستحضرات ، والغرض منها التحكم فى معدل انفراد المادة السامة فى الوقت المناسب لكى يحقق المبيد الفعل السام . وهى تتكون من كمية صغيرة جدًا من المادة الفعالة محاطة بغلاف من مادة مغلفة . وهناك عاملان يؤخذان فى الاعتبار عند اختيار المادة المغلفة

الأول : يتمثل فى الحمول الكيميائى تجاه المادة الفعالة . والثانى : يتمثل فى قابلية المادة للذوبان أو التفكك بمعدل معين متحكم فيه عند تعرضها لفعل بعض العوامل البيئية ، مثل : الرطوبة ، أو الكائنات الدقيقة فى التربة . ويختلف قطر الكبسولة من ملليميكرونات قليلة حتى ٠,٣ سم أو أكبر . ونظريًا يحتوى جدار الكبسولة على أقل من ١٪ من المادة الفعالة حتى ١٠٠٪ . ويجب ألا يكون سمك الجدار صغيراً جدًا ، بالمقارنة بالقطر . ونسبة جدار الكبسولة تزيد كلما نقص حجم الجزيئات ، كما أن تكلفة المبيد المجهز فى صورة كبسولات تختلف تبعًا للتركيز .

ثالثاً : الخواص المحددة لكفاءة المستحضرات

من المؤكد أن تجهيز المستحضرات الخاصة بالمبيدات يتطلب تكنولوجيا متقدمة بما يحدد سلوك المستحضر وكفاءته ونجاحه أو فشله . وصفات المستحضر تتحدد تبعاً لمواصفات مكوناته من المواد الفعالة والإضافية وغيرها . ومن الثابت الآن أن الصفات الطبيعية ذات أهمية تفوق بكثير التركيب الكيميائى للمادة الفعالة ، وكذلك النشاط البيولوجى كما يتضح من المناقشة التالية :

١ - الصفات الخاصة بالمواد الفعالة Active ingredients

كما سبق القول . فإن المادة الفعالة تمثل الجزء من المستحضر النهائى ذى الفعل البيولوجى . أما بقية مكونات المستحضر ، فالغرض منها جعل المادة الفعالة فى صورة قابلة للتداول والتطبيق الميدانى . وتحدد الصفات الطبيعية للمواد الفعالة حدود اختيار مكونات المستحضر .. وسنتناول هذه الصفات بقليل من التفصيل كما يلى :

(أ) الحالة الطبيعية Physical State

ويقصد بها الحالة الموجود عليها المادة الكيميائية تحت الظروف الحرارية السائدة أثناء التخزين والنقل البحرى . وهى تساهم فى تحديد طريقة التداول المادة الكيميائية فى عمليات تجهيز المستحضرات . وفى الغالب تكون المادة الكيميائية المحضرة بالتخليق على صورة سائلة ، أو بلورات دقيقة ، أو قشور جافة ، أو ما يشبه الكعك الصلب ، أو أقماع صغيرة . وعند تجهيز المستحضرات على صورة مساحيق التعفير أو المساحيق القابلة للبلل بخلط المكونات وطحنها يفضل استخدام المواد الكيميائية على الصورة البلورية الدقيقة أو المسحوق . أما فى حالة تجهيز المركزات السائلة ، فيمكن استخدام أى صورة توجد عليها المادة الكيميائية . وعادة تستخدم الحرارة « التسخين » لإذابة المبيد الصلب المراد تجهيزه على الصورة السائلة . وحيث إن رش المبيد على الحبيبات الحاملة يمثل أسرع وأسهل طريق لتجهيز مستحضرات المحببات ، فإن المبيد الكيميائى يذاب فى البداية فى المذيب العضوى المناسب ، كما أن بعض المواد الصلبة ذات درجة الانصهار المنخفضة تسخن لدرجة حرارة أعلى من درجة الإنصهار ، وترش على المواد الحاملة تحت ظروف حرارية (فى الأنابيب والبشابير)

بما يحقق توزيعاً متجانساً للمحلول .

وبعض المبيدات فى الصورة النقية وعلى الحالة العادية تكون شمعية أو نصف صلبة ، ومن ثم تناسبها التعبئة فى أوانٍ معدنية رقيقة مقاومة للتسرب ، أو فى براميل مغلفة الجدران . وتزال بقايا المبيدات من الأوانى المحتوية عليها بغسل جدران الأوانى أو تسخينها وسحب المحتويات . وقد تذاب المواد الشمعية أو النصف صلبة فى مذيب مناسب ، ثم التسخين .

(ب) درجة الانصهار أو التصلب Melting or Setting point

المقصود بدرجة الانصهار درجة الحرارة التى عندها تصبح المادة النقية سائلة أما درجة الاستقرار Setting ، فتمثل درجة الحرارة التى عندها تعود المادة السائلة إلى حالتها الصلبة نتيجة لسحب الحرارة من الوسط . وهاتان الدرجتان تحددان الحالة الطبيعية التى يوجد عليها المبيد على درجة حرارة الغرفة . كما أنهما يحددان قابلية المادة للطحن ، فكلما ارتفعت درجة الانصهار زادت القابلية للطحن . والمواد التى لها درجة انصهار أو استقرار من ٦٠ إلى ٩٠° م يمكن طحنها مع إضافة مواد حاملة جافة ، بينما المواد التى تقل درجة انصهارها عن ذلك تطحن بأسلوب خاص ، حتى نتجنب انفراد الحرارة فى آلات الطحن ، لذلك يستحسن أن تجهز هذه المواد بعد انصهارها أو بإذابتها فى المذيب المناسب .

(جـ) درجة الغليان Boiling point

معظم الكيمائيات التى تستعمل كمبيدات ذات درجات غليان مرتفعة نسبيًّا . وعند تجهيز المستحضرات يجب تجنب وصول درجة الحرارة لما يقرب من درجة الغليان .

(د) الكثافة النوعية Specific gravity or density

هى مقياس لوزن المادة بالنسبة لوزن حجم مساوٍ من الماء على نفس درجة الحرارة . وتصنع المبيدات السائلة أو المنصهرة فى أثناء التجهيز على أساس الوزن ، وذلك بعمل حساب الكثافة النوعية للمادة الفعالة والمذيبات والمواد ذات النشاط السطحى المضافة إليها . ويجب أن يكون معلوماً أنه عند تحضير المستحضرات السائلة لا يضاف حجم المادة الفعالة إلى حجم المذيب ، ولكن يحسب حجم المادة الفعالة على أساس الكثافة الظاهرية للمحلول ، والتى ثبت فى بعض الأحوال نقصها بالتخفيف . ولقد أثبتت الدراسات الخاصة بمقدرة المواد الحاملة الصلبة على الامتصاص أن أقصى كمية من السائل يمكن أن تمسك بأى مادة صلبة جافة تتأثر بحجم السائل أكثر من وزنه .

(هـ) اللزوجة Viscosity

من أهم الخصائص التى تحدد وتؤثر على جميع خطوات التداول ، ولو أن اللزوجة ترتبط بالمنتجات السائلة ، إلا أنها تعتبر صفة مميزة للكيميائيات الصلبة والمنصهرة وكلما زادت لزوجة المادة احتاجت إلى قوى أكبر لنقلها من عبواتها الكبيرة أثناء التجهيز . ويحتاج ضخ المواد الشديدة اللزوجة

طرقاً معينة خاصة فى المناطق الباردة . وفى حالة تحضير المساحيق أو المحببات يفضل استخدام مواد ذات لزوجة منخفضة لتحقيق توزيع متجانس عند رشها على هذه السطوح . ويمكن تقليل اللزوجة أثناء التجهيز عن طريق التسخين المناسب ، أو إضافة مذيب قابل للخلط مع المادة الفعالة . وفى حالة المواد القابلة للاستحلاب المركزة تزداد اللزوجة كلما زاد تركيز المادة الفعالة . وبوجه عام .. كلما قلت لزوجة المركز القابل للاستحلاب تحسنت درجة انتشاره فى الماء .

(و) الذوبان — Solubility

صفة أساسية فى المادة الكيماوية يحددها التركيب والوزن الجزئى . ويعبر على أساس جرام مادة فعالة/ ١٠٠ ملليلتر محلول . وقد يعبر عنها جرام مادة فعالة أو المادة النقية لكل وحدة حجم أو وزن من المذيب ، ولكن التطبيق العملى لهذه الوحدات يتطلب إدخال الكثافة النوعية والظاهرية فى الحساب . والذوبان ذو أهمية اقتصادية كبيرة ، حيث يفضل أن تكون المادة الكيميائية الفعالة فى المبيدات ذات درجة عالية جدًّا من الذوبان حتى يمكن تجهيز تركيزات مرتفعة فى مذيبات رخيصة مثل الكيروسين . وإذا كان الذوبان منخفضًا تستخدم مذيبات مرتفعة الثمن ، تجهز مستحضرات بها نسبة منخفضة من المادة الفعالة ، وفى هذه الحالة يفضل تجهيز صور أخرى مثل المساحيق القابلة للبلل والانتشار فى الماء .

(ز) الثبات — Stability

هو قابلية المادة لمقاومة عوامل الهدم التى تتعرض لها أثناء التخزين أو التجهيز ، أو بعد المعاملة الحقلية تحت الظروف البيئية المختلفة . والمقصود بها ثبات جزىء المادة الكيميائية تحت أصعب الظروف ، وليس على درجات الحرارة المنخفضة ، أو ثبات مخلفاته بعد التطبيق . ولا يمكن قبول مبدأ التحلل أو الانهيار التلقائى للمبيد خلال التخزين . وإذا لم يكن هناك مفر لحدوث الانهيار تجب إضافة مادة مثبتة Stabilizer للمبيد النقى لتأخير حدوث الانهيار الذى يتسبب فى الغالب عن وجود شوائب ، خاصة المواد المعدنية ، أو ارتفاع درجة الحرارة . وكما هو معلوم فإنه خلال عمليات تجهيز المستحضرات يكون التسخين ضروريًّا لإذابة المادة الفعالة ، أو لتقليل اللزوجة ، لذلك تجب دراسة أثر الحرارة على ثبات المادة الكيميائية . كما يجب دراسة قابلية خلط مكونات المستحضر — ولمدة طويلة — بصرف النظر عن نوع المستحضر نفسه .

بعض مبيدات الآفات تتعرض لدرجات متفاوتة من الانهيار إذا تعرضت للأحماض أو القواعد وهذا يحدث فى المستحضرات نتيجة لوجود المواد الحاملة أو المخففة ، وكذلك المواد ذات النشاط السطحى ، لذلك يجب أخذ هذا العامل فى الاعتبار عند اختيار المواد الإضافية فى تجهيز المستحضرات . وهناك بعض الكيميائيات العضوية ذات حساسية عالية للتحلل المائى . وهذه لا يفضل تجهيزها على صورة مستحلبات مركزة أو محاليل مائية ، لأنها لا تحقق ثباتًا معقولاً فى الحقل ، ومن ثم تفشل فى مكافحة الآفات . كما أن قابلية المركب لمقاومة الانهيار فى وجود الضوء

أو الأكسوجين لابد أن تؤخذ فى الاعتبار . ويمكن إضافة المواد المانعة للتأكسد ، أو المقاومة للانهيار الضوئى للتغلب — لحد ما — على مشكلة قلة الثبات بعد التطبيق .

بعض الصفات الأخرى ، مثل الطعم واللون ، تلعب دوراً فى مجال مستحضرات مبيدات الآفات ، خاصة تلك التى تستخدم فى مجال الصحة العامة ومكافحة الآفات المنزلية . وإزالة اللون غير المرغوب يمكن تحقيقه فى بعض المستحضرات عن طريق إزالة الشوائب الموجودة فى المادة الفعالة ، وخلال عمليات التجهيز . أما إذا كان اللون يتكون خلال عملية تحضير المستحضرات ، فإنه يمكن تفادى ذلك باختيار مواد إضافية لا تتفاعل مع الشوائب الخاصة بالمادة الفعالة . وفى بعض الحالات يمكن التخلص من اللون كليًّا أو جزئيًّا خلال عملية تجهيز المستحضر ومن الأفضل البحث عن مادة عطرية تعمل كقناع واقٍ يحتوى الرائحة غير المرغوبة .

٢ – المواد الحاملة والمخففة الجافة Powdered carriers and diluents

معظم المواد الحاملة والمخففة الجافة التى تدخل فى مستحضرات المبيدات عبارة عن مواد غير عضوية ذات أصل طبيعى ، مثل : معادن الدياتوميت ، والفرميكيوليت ، والآتابولجيت ، والمونتموريلونيت ، والتلك ، والبروفيليت ، والكاؤولينيت . وهى تجهز بطرق مختلفة حتى تصبح صالحة لمستحضرات المبيدات ، وتتحدد خواصها بالتركيب البللورى والجزيئى ومكونات كل منها . ويمكن الإشارة إلى أهم المواصفات الخاصة بها فيما يلى :

(أ) حجم الحبيبات Particle size

وهى الصفة التى تميز بين المواد الحاملة والمخففة المستخدمة فى المساحيق ، وتلك الموجودة على صورة محببات . ومعظم هذه المواد تكون حبيباتها دقيقة لأقل من ٢٠٠ مش . والمواد الجافة تستخدم بوجه عام فى تجهيز المساحيق العادية والقابلة للبلل . وكلما صغر حجم الحبيبات كانت المادة مناسبة لتجهيز مستحضرات المساحيق القابلة للبلل ، لأن التعلق فى الماء يتناسب عكسيًّا مع حجم الحبيبات والمسحوق الملائم . ويجب أن تمر ٩٥٪ من المادة الحاملة أو المخففة خلال منخل ٣٢٥ مش (٤٤ ميكرون) .

(ب) القابلية للامتصاص Sorptivity

وهى المعيار المستخدم للتمييز بين المواد الجافة الحاملة والمخففة . وعندما يراد تجهيز المادة السائلة على صورة مسحوق تعفير أو مسحوق قابل للبلل تستخدم المواد الحاملة الادمصاصية . وإذا كانت المادة الفعالة على صورة مسحوق صلب ، فإن الامتصاص لا يلعب دوراً رئيسيًّا عند التطبيق . وخاصية الامتصاص تعنى مقدرة المادة الحاملة المسحوقة على تنظيم إضافة السائل بكمية عالية ، لكنها لا تزيد عن النقطة الانتقالية بين الجفاف والتعجن للكتلة الكلية . ولقد وضع أحد المعامل المعيار

« دليل الامتصاص Sorption index » ، وهى تمثل وزن المادة النقية التى يمكن أن يدمصها ١٠٠ جرام من المعدن الحامل المسحوق حتى درجة التعجن . وغالبًا تضاف بعض المواد كالمذيبات أو السوائل المثبطة للتحلل والمواد ذات النشاط السطحى لتقليل درجة الامتصاص .. ومن الناحية العملية لا يمكن أن تصل كمية السائل المضاف للمادة الحاملة إلى الكمية التى يحددها « الامتصاص » . وإذا حدث ذلك نحصل على مخلوط غير قابل للانسياب . ولقد وجد أن المقدرة على الامتصاص تتناسب عكسيًا مع كثافة السائل .

(جـ) الكثافة الظاهرية **Bulk density**

تتناسب عكسيًا مع المقدرة على الامتصاص للمادة الحاملة أو المخففة ، ومن ثم فإن المادة المخففة تكون أثقل من الحاملة . وتقدر بطريقتين : الأولى بدون أى توجيه للجزيئات ، ويطلق عليها (Aerated) Loose packed bulk density ، وبواسطتها يمكن تحديد أكبر كمية من المادة الحاملة أو المخففة التى تضاف فى جهاز الخلط الجاف ، والطريقة الثانية تم فيها توجيه الجزيئات ، وتسمى Packed bulk density ، ويستفاد منها فى تحديد أكبر وزن من المادة المسحوقة ، ويمكن تعبئتها فى العبوة ذات الحجم المعين . وتختلف النسبة بين القيم المتحصل عليها من الطريقتين السابقتين من مادة لأخرى تبعًا للكثافة النوعية ، وشكل الجزىء ، ونظام توزيع حجوم الجزيئات .

(د) حموضة السطح ، والقابلية للخلط الكيميائى

Surface acidity and chemical Compatibility

تعتبر حموضة السطح من الصفات المميزة للمواد المعدنية الحاملة والمخففة الطبيعية ، وتختلف من مادة لأخرى تبعاً للتركيب الجزيئى والبلورى للمعدن . وهو يعنى توزيع الشحنات الكهربية توزيعاً منتظم على سطح المادة الصلبة ، مما يعطى مراكز موجات الشحنات (+) ، وهى تسمى المراكز الحامضية أو الإلكتروفيلية . وقوة هذه المراكز تختلف تبعاً لتركيب السطح ودرجة الاختلاف فى التركيب المسئولين عن التوزيع غير المنتظم للشحنات .

وتؤثر الحموضة على التفاعلات التى تحدث مع الكيميائيات الأخرى . وتقاس شدة الحموضة باستخدام بعض الصبغات ، مثل « دلائل هاميت » التى تغير اللون عند حموضة معينة ، حيث تكون قواعد متحولة مع المراكز الحامضية ، وتعرف بالـ «PK» وتتراوح قيمتها العددية من +٧ إلى −٨ ، وهو يعتبر مقياساً لشدة الحموضة ، أو مدى الحاجة للإلكترونات فى المراكز الحامضية . وحموضة السطح ذات أهمية كبيرة جدًا فى تحديد درجة ثبات أو انهيار المادة الفعالة فى المستحضر النهائى .

وتختلف الكيميائيات الخاصة بالمبيدات الحشرية اختلافاً كبيراً فى حساسيتها للانهيار نتيجة لنشاط المراكز الحامضية . ومن حسن الطالع أن هذه المراكز الحامضية يمكن إيقاف نشاطها بإضافة بعض المواد العضوية التى تتقاسم إلكتروناتها مع المعدن لتكوين رابطة تعاونية أقوى من تلك التى تتكون

بين المبيدات والمركز الحامضى نفسه . ولقد ثبت أن المركبات المحتوية على الأكسجين فى رابطة الإثير أو مشتقات الأمينات فعالة فى هذا الخصوص .

وفى المعادن ذات السطوح النشطة يجب اختيار مدى قابلية خلط المثبطات Deactivators للمواد الفعالة فى النظام . وعلى سبيل المثال .. وجد أن اليوريا والهكساميثيلين ترامين مثبطات ممتازة لتجهيز الألدرين والأندرين ، بينما لم تنجح مع الهبتاكلور ، نظراً لحدوث ميكانيكية مختلفة للانهيار ، ولكن أمكن استخدام الداى إيثيلين جليكول والمواد المتعادلة الشبيهة كمثبطات لهذه المواد بدون حدوث انهيار فى المادة الفعالة . وفى الغالب يضاف ٦ ـــ ٨٪ من المواد المثبطة ، مما يزيد من تكلفة المستحضرات المحتوية عليها . وعندما تكون كل مواصفات المواد الحاملة والمخففة مناسبة تضاف مادة حاملة ذات حموضة أقل .

ومن المؤكد أن حموضة أو قلوية المواد الحاملة والمخففة تسبب انهيار بعض مبيدات الآفات ، ومن ثم تختار المواد التى لم تؤثر على المادة الفعالة تحت ظروف التخزين القياسية . والمقصود بالحموضة هنا الحموضة العادية ، وليست حموضة السطح ، وتقاس فى عجينة المستحضر بتركيز ١٠٪ فى الماء . ويجب الحذر من وجود الشوائب المعدنية ، مثل : أكاسيد الحديد فى المواد الحاملة والمخففة .

(هـ) القابلية للانسياب مع الماء **Flowability**

وهى بالنسبة لمسحوق المادة الحاملة تمثل المعدل الذى يمكن عنده للمادة أن تنسكب أو تتحرك أو تزاح ، وهذه تتوقف على شكل الجزىء والكثافة ، وبدرجة أقل على حجم الجزىء . وأهمية هذه الخاصية عند تجهيز المستحضرات أنه كلما زادت القابلية للانسياب ، قلت القوى اللازمة لخلط وتشغيل المادة . ومن الناحية التطبيقية تتحسن معدلات الأداء ، ويسهل التحكم فى التصرف بزيادة القابلية للانسياب .

(و) القابلية للتعفير **Dustability**

خاصية مميزة لمساحيق المواد المخففة ، وهى ترتبط بالقابلية للانسياب مع الهواء والانتقال مع تيارات الهواء فى مساحة محدودة من مكان المعاملة ، وبمدى ارتباط المسحوق على سطح النبات بعد المعاملة . ولا توجد طريقة دقيقة حتى الآن لتقدير القابلية للتعفير فى المعمل ، ولكن يمكن تقدير ذلك تحت الظروف الحقلية .

(ز) التآكل **Abrasiveness**

حيث تسبب بعض المواد الحاملة أو المخففة تآكل أوعية التجهيز أو القياس ، أو تحدث اتساعاً لفتحة جهاز التوزيع فى آلة التطبيق ، مما يغير من معدل التصرف ، ومن ثم تزيد معدلات حجوم الرش ، وبالتالى عدم دقة التطبيق . ومن أمثلة المواد المحدثة للتآكل : البيروفيليت ، والبوميك ، والسليكا ، والدياتوميت غير المحدثة للتآكل تشمل الكاؤولينيت ، والتلك .

٣ - المواد الحاملة المحببة Granular carriers

هى مواد ذات طبيعة خاصة تكون أساس معظم المبيدات المحببة ، فقد تكون ذات أصل معدنى مثل : الأتابولجيت ، والمونتمورولينيت ، أو أصل نباتى ، مثل : قوالح الذرة . والنباتية ذات صفات طبيعية مطلوبة ، فهى أقل فى الوزن ، ولها ميل قليل لتكوين الجسيمات التى تنتثر بالرياح نتيجة للاحتكاك ، بالمقارنة بالمواد الحاملة المعدنية . ولقوالح الذرة مقدرة بسيطة على الامتصاص ، بعكس المواد المعدنية . ومن المواصفات التى تجب مراعاتها عند تجهيز المحببات ما يلى :

(أ) حجم الحبيبات Particle Size

يتراوح للمادة الحاملة فى المحببات بين ٤٤٦٠ إلى ١٧٧ ميكروميتر ، ولكن لا تستعمل حبيبات تعطى هذه الحجوم فى التطبيق الفعلى ، ولكنها تجهز بحيث تعطى مدى ضيقًا حتى يمكن تحقيق تجانس المنتج ، وتقليل الانفصال لأكبر حد ممكن ، وإمكانية قياس الكمية المطلوبة بدقة ، مع تحقيق توزيع متجانس للجسيمات . ولقد اتفق على أن يعبر عن مدى الحجوم بالصورة التالية : ١٥/٨ ، ٣٠/١٦ ، ٣٥/٢٠ ، ٤٠/٢٠ ، ٦٠/٣٠ . ولقد جرى العرف بين موردى المواد الحاملة المحببة على أن ٩٠٪ من الحبيبات فى أى صورة من الصور السابقة يجب أن تقع داخل المدى المطلوب .. وعلى سبيل المثال .. فإن المدى ٣٠/١٦ يعنى أن ٩٠٪ من الحبيبات يتراوح حجمها بين ١٦ و٣٠ مش . أما الـ ١٠٪ الباقية ، فتقع حجومها من ١٦ إلى ٣٠ . والجدول التالى (٤-٢) يبين العلاقة بين حجم الحبيبات وعددها فى الجرام الواحد ، ومنه يتضح أن أحسن توزيع فى التطبيق يمكن تحقيقه كلما زادت دقة الحبيبات . وليس هناك أدلة على مدى الاستفادة العملية ، حيث أظهرت الدراسات الحقلية عدم تأثير هذا العامل . ولقد ثبت أن عدد الحبيبات/ حجم مادة محببة يتوقف على حجم الحبيبة ، وتوزيع الحجوم ، والكثافة الظاهرية للمادة الحاملة المحببة .

جدول (٤ - ٢) : العلاقة بين حجم الحبيبات وعددها فى الجرام .

حجم الحبيبات (مش)	عدد الحبيبات فى الجرام
٣٠/١٦	٢٦٦٨
٣٥/١٨	٥١٣٧
٥٠/٢٥	٢٠٢٨٢
٦٠/٣٠	٢٤٨٠٢

(ب) المقدرة على الامتصاص Sorptivity

فى المواد الحاملة للمحببات لها نفس وظيفة المواد الحاملة للمساحيق الناجمة عن التركيب البلورى

ومساحة السطح المعرض وفى المواد الحاملة المعدنية للمحببات ، مثل الأتابولجيت ، والمنتمورولينيت ذات المسامية العالية تقترب المقدرة على الامتصاص من تلك الخاصة بمساحيق نفس المواد . وفى محببات البيروفيليت ، والحجر الجيرى ذات المسامية القليلة نسبيًا نجد أن القدرة على الامتصاص ترجع إلى النشاط السطحى . فكلما زاد حجم الحبيبات نقصت مساحة السطح . لذلك يشكل الأتابولجيت خلال عملية تجهيز المحببات بما يحسن من مقدرته على الامتصاص ، ثم تجرى عملية تكليس للمحببات التى سبق تشكيلها ، مما يؤثر على محتواها من الرطوبة ، والنشاط ، والصلابة ، وميلها للتكسير فى الماء . وتعرف الاصطلاحات التالية طريقة معالجة المواد الحاملة المحببة :

«أ» مادة حاملة غير مشكلة «أأ» مادة مشكلة

«ر م ف» مادة منتظمة التطاير (RVM) غير مكلسة ، سريعة الانهيار فى الماء

«ل م ف» مادة قليلة التطاير (LVM) مكلسة تقاوم الانهيار فى الماء .

والمواد الحاملة المحببة من أصل نباتى تشمل قوالح الذرة وقشور البكان أو الجوز . وتماثل مقدرة قشور الذرة على الامتصاص محببات المونتمورلينيت ، أو الأتابولجيت . وتختلف هذه المقدرة تبعًا للمصدر وعمليات التجهيز . أما مقدرة قشور البكان أو الجوز على الامتصاص ، فهى تعادل أقل من نصف مقدرة محببات الأتابولجيت .

(جـ) الكثافة الظاهرة Bulk density

هى العامل المحدد لوزن محببات المبيدات التى يمكن أن تحمل فى قادوس آلة المعاملة . وحيث إن المقدرة على الادمصاص تتناسب عكسيًا مع الكثافة الظاهرية ، فإنه يمكن تحميل وزن صغير من المادة ذات الامتصاص العالى ، عما فى حالة نفس الحجم من مادة ثقيلة ، ولكنها قليلة الامتصاص . ومن الناحية التطبيقية يفضل استخدام محببات الأتابولجيت لملاءمتها من وجهة نظر الكثافة الظاهرية والامتصاص ، حيث إن عملية خلط الأتابولجيت بالمبيدات السائلة أو محاليلها لا تغير من شكل أو حجم الحبيبات ، لأنه خلال عمليات الخلط (التغليف) يحدث امتصاص للمبيد السائل على الحبيبة ، مما يؤدى إلى زيادة وزنها ، دون أى تغير محسوس فى الحجم . ونظراً لأهمية التحكم فى معدل خروج المحببات من أجهزة التطبيق ، كان لابد من التحكم فى الكثافة الظاهرة للمنتج النهائى .

(د) حموضة السطح Surface acidity

الخاصة بالمواد المحببة المعدنية لها نفس المواصفات والتأثيرات التى سبق الكلام عنها مع المواد الحاملة والمخففة للمساحيق ، ويجب أن تعامل على هذا الأساس .

(هـ) قوة الشد الميكانيكية Mechanical strength

تعنى قدرة المادة الحاملة المحببة على مقاومة الاحتكاك عند تعرضها للضغط الميكانيكى خلال

عمليات التجهيزات والتعبئة والنقل . ويؤدى حدوث الاحتكاك إلى نقص فى حجم الجزيئات ، وبالتالى تكوين حبيبات دقيقة غير مطلوبة ، لذلك يفضل استخدام محببات المنتموروللينيت والآتابولجيت ، لأن لها قوة شد ميكانيكية كافية ، أما المواد ذات الأصل النباتى ، مثل قوالح الذرة ، أو قشور البكان ، أو الجوز ، فتقاوم قوى الاحتكاك .

(و) التحطم فى الماء — Water break down

من الممكن انفراد المادة الفعالة من المبيدات المحببة عن طريق تحطيم جزيئات المادة الحاملة نتيجة لفعل الماء . ولقد ثبت أن محببات الأتابولجيت والمونتموروللينيت تتكسر أو تنتفخ بالماء ، مما يؤدى لانفراد المادة الفعالة ، ولا يحدث ذلك مع البيروفيليت أو كربونات الكالسيوم .

٤ – المذيبات — Solvents

نظرًا لأن الكيميائيات الخاصة بالمبيدات لا تذوب فى الماء ، كان من الضرورى استخدام بعض المذيبات العضوية لتجهيز المستحضرات السائلة أو المركزات السائلة التى تستعمل فى تجهيز المستحضرات الجافة . وتقسم الأنواع المختلفة من المذيبات تبعاً للمكونات ، ونوع المادة الكيميائية ، والتركيب ، والوظيفة . وفيما يتعلق بمستحضرات المبيدات يستحسن تقسيم المذيبات إلى قطبية Polar وغير قطبية Non-polar .. والأخيرة تقع فيها معظم المبيدات ذات الأهمية الاقتصادية ، مثل : الأيدروكربونات ، والمذيبات البترولية المقطرة . وتشتمل المذيبات القطبية على الكيتونات ، والإسترات ، والجليكول ، وإيثيرات الجليكول ، والأحماض الأميدية . وتقسم الأيدروكربونات ومشتقات البترول إلى الأنواع الأليفاتية والعطرية تبعاً للوظيفة والأهمية الاقتصادية . والكيميائى المشتغل فى تجهيز المستحضرات قد يعتبر المذيبات القابلة أو غير القابلة للامتزاج بالماء ضمن المذيبات القطبية . وهذا العامل بالإضافة للأهمية الاقتصادية تحدد اختيار المذيب القطبى المناسب فى هذا الخصوص .. وفيما يلى أهم المواصفات الخاصة بالمذيبات التى تستخدم فى تجهيز مستحضرات المبيدات :

(أ) مدى التقطير ونقطة الغليان — Distillation range and boiling point

نعبر عن قابلية المذيب للتطاير تحت ظروف التجهيز ، أو التطبيق الميدانى للمستحضرات . ونقطة الغليان للمذيبات النقية تمثل درجة الحرارة التى تكون فيها الحالة السائلة فى حالة اتزان مع الحالة البخارية للمادة تحت ضغط معين (الضغط الجوى العادى/ نقطة الغليان العادية) . وغالبًا تستخدم

مخاليط من الأيدروكربونات لكل منها نقطة غليان خاصة بها ، ولتقدير مدى الغليان تجرى عملية تقطير للمادة وتسجل درجات الحرارة عند نزول أول نقطة فى المستقبل وخلال مراحل الفصل كنسبة مئوية للحجم ، حتى يقف حدوث أى تقطيرات أخرى من العينة (تعرف هذه الطريقة بطريقة تقطير إنجلر Engler) . ومن أكثر المذيبات الأيدروكربونية استعمالاً فى مستحضرات المبيدات أنواع الزيلين التى تتقطر على درجة حرارة تتراوح من ١٣٣ — ١٦٥°م ، أما المذيبات العطرية من النافثا الثقيلة ، فتتقطر فى مدى من ١١٧ م° حتى ٢٨٧°م . وتستعمل المذيبات الأيدروكربونية الأليفاتية بكميات كبيرة جدًّا ، ومعظمها من أنواع الكيروسين ، وتتقطر فى مدى حرارى من ١٩٠°م حتى ٤٧٥°م .

والمذيبات القطبية عادة تكون ذات درجة نقاوة عالية نسبيًّا ، بالمقارنة بالمذيبات الأيدروكربونية ومن النادر أن يزيد مدى التقطير عن ١٢°م . ويفضل اختيار المذيبات ذات درجات الغليان الأعلى من ٩٤°م حتى ٩٩°م . وفى بعض الحالات الخاصة التى يخشى من ظاهرتى الذوبان والضرر على النبات يمكن استخدام مذيبات ذات نقط غليان منخفضة ، مع اتخاذ الاحتياطات المناسبة والحذر الشديد .

(ب) الكثافة النوعية Specific gravityt (density)

عبارة عن وزن حجم معين من المذيب بالنسبة لوزن نفس الحجم من الماء على درجة حرارة قياسية . ويعبر عن الكثافة بوحدات حجم/ ملليلتر . وإذا أخذت درجة الحرارة فى الاعتبار ، تصبح قيم الكثافة مطلقة . وتعتبر المذيبات الأليفاتية كالكيروسين أقل المذيبات الأيدروكربونية كثافة ، حيث تتراوح بين ٠,٧٦ إلى ٠,٧٩ ولأنواع الزيلين كثافة متوسطة من ٠,٨٥ حتى ٠,٨٨ ، بينما كثافة النافثا العطرية الثقيلة تتراوح من ٩٢, حتى ٩٥,

(جـ) كورى — بيوتانول Kauri - butanol value

يطلق أحياناً (رقم KB) ، وهو يعبر عن مقدرة الإذابة للمذيب . وهو رقم نسبى مقارن بالتولوين (١٠٥) . وفى معظم الأيدروكربونات العطرية المستخدمة فى مستحضرات المبيدات يكون الـ KB قريباً من النسبة المئوية الحجمية للعطريات الموجودة فى المذيب .

(د) المحتويات العطرية Aromatic content

تقدر للمذيب الأيدروكربونى الذى يستعمل فى مستحضرات المبيدات ، وتقاس على أساس

النسبة المئوية للحجم . وكقاعدة عامة .. تزداد مقدرة الإذابة للمذيب بزيادة محتواه العطرى ، وبالطبع يزداد الثمن . وتتراوح هذه المحتويات بين ٨٥ إلى ٩٥٪ فى المذيبات التابعة لمجموعة الزيلين والنافثا العطرية الثقيلة . وغالبًا تزود نشرات المذيبات بقائمة المواصفات لكل تحضيرة . وينص على أن المحتوى العطرى حول النسبة ٩٥٪ . وعندما تكون المستحلبات أو الزيوت المركزة ذات ذوبان محدود نسبيًا على درجات الحرارة المنخفضة ، فإن الكيميائى المشتغل بالمستحضرات يجب أن يجرى اختبار الثبات البارد مستخدماً عينات من المذيبات ذات قيم KB مختلفة ، وذات مكونات عطرية قريبة بقدر الإمكان من الحد الأدنى لمواصفات المذيب الخاص .

(هـ) نقطة الوميض **Flash point**

لأى مذيب تعبر عن مدى الاشتعال ، وهى درجة الحرارة التى يشتعل عندها المذيب تحت ظروف محكومة فى جهاز قياسى . وعند اختيار المذيب فى تجهيز المستحضرات الخاصة بالمبيدات يجب أن يختار المذيب الذى يتميز بدرجة وميض عالية ، بالإضافة إلى المواصفات الأخرى المناسبة . وفى المستحضرات السائلة تكون أقل درجة وميض للمذيب ٢٧° م . وأى سائل تقل درجة وميضه عن ذلك يجب أن يعبأ فى عبوات عليها علامة تحذير باللون الأحمر تدل على قابلية المحتوى للانفجار ، وإذا كان هذا السائل مذيبًا عضويًا ، فيجب أن تتخذ احتياطات أكثر لتفادى حدوث الحريق خلال التجهيز أو الشحن .

(و) الإذابة **Solvency**

عبارة عن مقدرة المذيب على إذابة مادة معينة أو مجموعة من المواد تحت ظروف محددة . وتزداد مقدرة المذيبات المستخدمة فى مستحضرات المبيدات بالترتيب التالى : المذيبات الأليفاتية ، ثم العطرية حتى القطبية . وتختلف حدود الإذابة المناسبة اختلافاً كبيراً بين مجموعات المبيدات المختلفة ، وحتى داخل المجموعة الواحدة كما فى حالة المبيدات الكلورينية الحلقية ، فالكيروسين العادى — هو من أضعف المذيبات — قادر على إذابة أوزان دقيقة من الكلوردين النقى ، بينما الأندرين يذوب بدرجة محدودة فى العطريات ، ومن النادر أن يجهز بتركيزات أعلى من ٢٠٪ بالوزن أو ١٩,٢ جم/ ١٠٠ ملليلتر . وقد يعبر عن الذوبان بوحدات مثل وزن المذاب بالجرام/ ١٠٠ جم مذيب ، أو بالنسبة المئوية لوزن المذاب بالجرام/ ١٠٠ جم محلول ، أو وزن المذاب بالجرام/ ١٠٠ ملليلتر محلول . واختبارات الإذابة تغطى مدى واسعاً من درجات الحرارة حتى — ١٦° م ، وقد تمتد حتى — ٣٩° م فى اختبار الثبات البارد .

(ز) القابلية للامتزاج بالماء Water miscibility

عند تجهيز المركزات القابلة للاستحلاب يجب اختيار المذيبات غير الذائبة نسبيًا فى الماء ، مثل الأيدروكربونات الأليفاتية والعطرية . وتبرز مشكلة حقيقية عندما تزداد قطبية المذيبات ، حيث تصبح أكثر ذوباناً فى الماء . ولو أن بعض المذيبات ، مثل الهكسان الحلقى ، أو الأيزوفورون قليلة الذوبان فى الماء ، إلا أنها تستخدم بفاعلية خاصة عندما تخلط مع الأيدروكربونات العطرية . والمذيبات التى لها قطبية عالية ، مثل : الجليكول ، والأميدات تستخدم عادة مخلوطة مع المذيبات الأيدروكربونية .

(حـ) اللزوجة Viscosity

ذات تأثير ثانوى على نوعية وصفات المركزات القابلة للاستحلاب ، وكلما زادت لزوجة المذيب المستخدم فى المركزات القابلة للاستحلاب ، ينقص معدل التبلور ، وذلك عندما تنخفض درجة حرارة المركز لأقل من نقطة تشبع المحلول . لذلك يجب توخى الحذر عند إجراء اختبارات الثبات الباردة خلال أقصر مدة ممكنة تجنباً لتقدير الذوبان عند درجة الحرارة المنخفضة ، لأن حقيقة ما حدث هو تأخير تكوين البلورات فى المركز . واللزوجة العالية تعوق التنظيم الجزئى والبلورى وتغذية المحلول بقليل من البلورات Seeding قد يساعد أحياناً على زيادة معدل التبلور نتيجة لإتاحة وجود سطح تتكون عليه البلورات من المحاليل الزائدة التشبع . ويتناسب انتشار المركزات القابلة للاستخلاب فى الماء عكسيًا مع اللزوجة ، لذلك فإن المركز غير اللزج يفضل تجهيزه مع مذيب ذى لزوجة منخفضة بقدر الإمكان ، مع محاولة تحقيق المواصفات المطلوبة الخاصة بالذوبان .

ومن الضرورى إجراء تجارب السمية على الثدييات والنبات باستخدام مستحضرات المبيدات ، لأن المذيبات تلعب دوراً فى هذا الخصوص ، حيث تسرع أو تؤخر من نفاذية المبيدات خلال الجلد ، وبالتالى التأثير على الأعين وغيرها . لذلك يجب أن تشتمل بطاقات الأمان الخاصة بالمبيدات على تأثير كل مكونات المستحضر . ولقد ثبت أن المذيبات الأيدروكربونية أكثر سمية على النباتات من الأنواع الأخرى ، كما وجد أن الأيدروكربونات ذات درجة الغليان العالية أكثر سمية على النباتات .

(ط) اللون Colour

لا يمثل اللون أى أهمية إذا كان مستحضر المبيد يستخدم فى الزراعة ، أما فى مستحضرات المبيدات المنزلية ، فإن المذيب الملون يتلف الحوائط والأثاث ، لذلك يجب استخدام مذيبات عديمة

اللون أو ذات لون خفيف جدًا ، كما فى حالة الكيروسين عديم اللون والرائحة كأساس للمبيدات الزيتية .

(ى) الرائحة Odour

رائحة المذيب بالنسبة لمستحضرات المبيدات الزراعية ليست ذات أهمية كبيرة ، كما أن معظم المذيبات الأيدروكربونية لها رائحة مميزة . والتغيرات التى تحدث فى رائحة المذيب قد ترجع إلى تغير التركيب ، مما يستدعى إجراء اختبار سريع للتأكد من تأثيرها على النباتات ، وكذلك على مقدرة الإذابة للمبيدات . أما بالنسبة لمستحضرات مبيدات الآفات المنزلية يجب أن نتفادى وجود رائحة بقدر الإمكان ، لذا تستخدم المذيبات الأليفاتية لأنها عديمة الرائحة ، كما تضاف بعض المواد العطرية التى تعطى رائحة مرغوبة للمستهلك .

٥ – المواد ذات النشاط السطحى Surfactants

المواد ذات النشاط السطحى تقلل الجذب البينى السطحى بين السوائل غير الممتزجة أو بين سطوح السوائل والمواد الصلبة . وهناك عدة تقسيمات لوظيفة هذه المواد تعتمد أساسًا على صفات المادة نفسها . ففى حالة مستحضرات المبيدات تتمثل هذه الصفات فى القابلية للبلل ، والانتشار فى حالة المساحيق القابلة للبلل ، بينما تتمثل فى المقدرة على الاستحلاب فى حالة المركزات القابلة للاستحلاب . وتستخدم هذه المواد لترتيب النظم المحتوية على وسطين غير ممتزجين . لذلك يجب أن يشتمل التركيب الجزيئى لهذه المواد على جزء يتجه نحو الوسط الأول ، بينما يتجه الجزء الآخر نحو الوسط الثانى ، بمعنى أنه إذا كان النظام يشتمل على زيت وماء ، فإن الجزء الأول من الجزىء يتجه نحو الماء ، والثانى يتجه نحو الزيت . وسنتناول فيما يلى أهم مواصفات المواد ذات النشاط الصحى :

(أ) الطبيعة الكيميائية للمواد ذات النشاط السطحى

قد تكون أنيونية ، أو غير أيونية ، أو كاتيونية . وفى المستحضرات الزراعية للمبيدات تلعب المواد الأنيونية وغير الأيونية الدور الرئيسى . وشكل (٤–١) يوضح كيفية عمل نوعين من المواد ذات النشاط السطحى .. وبالرغم من الكفاءة النظرية للكاتيونات ، إلا أنها لم تستخدم على النطاق العملى . ومن أحدث المجموعات تلك التى تشتمل على المواد الأمفوتيرية التى تجمع بين صفات المواد الأنيونية والكاتيونية . وتتوقف تأدية وظيفة كل نوع على درجة حموضة المستحلب الكلى . والمواد المستحلبة غير الأيونية تقبل الخلط مع غيرها من المواد المستحلبة الأنيوية والكاتيونية ، والتى لا تقبل الخلط مع بعضها . أما المواد المبللة المستخدمة فى المساحيق القابلة للبلل عادة تكون ذات طبيعة

أنيونية ، ومعظمها يتكون من أملاح الصوديوم للألكيل بنزين سلفونات . وتعمل المواد الناشرة والمبللة التى تدخل فى المساحيق القابلة للبلل عن طريق توزيع الشحنات الكهربية لجميع الجزيئات بنفس الدرجة . والتأثير فى هذه الحالة يرجع إلى تنافر الجزيئات بعضها البعض ، ومن ثم تقاوم التكتل أو التجمع . ومعظم هذه المواد من نوع سلفونات اللجنين مع كاتيونات الصوديوم ، أو الكالسيوم ، أو سلفونات الصوديوم ، أو الكالسيوم للفينولات الضخمة . وغالباً ما تكون هذه المواد الناشرة على صورة جافة أو مساحيق صلبة ، مما يسهل اندماجها مع المساحيق القابلة للبلل .

النوع غير الأيونى التقليدى

السطح البينى

(ماء) (زيت)

(ك يد٢ ك يد٢أ) ن يد — أ — [حلقة بنزين] — أ ك٩ يد١٩

أيزونونايل فينول

النوع الأيونى التقليدى

السطح البينى

أ ← ص أ — كب — [حلقة بنزين] ك١٢ يد٢٥

(ماء) (زيت)

صوديوم دوديسيل بنزين سلفونيت

شكل (٤ – ١) : كيفية عمل المواد ذات النشاط السطحى .

(ب) الذوبان والامتزاج Solubility and miscibility

حتى تكون المستحلبات المركزة للمبيدات متجانسة يجب أن تذوب مكوناته مع بعضها البعض فى النظام الكامل تحت ظروف التخزين والاختبار . لذلك كانت أول خطوة فى تحضير المستحلبات المركزة هى محاولة إيجاد المذيب المناسب لإذابة المبيد المراد تجهيزه ، ثم تختار المادة المساعدة على الاستحلاب بحيث تعطى أحسن درجة انتشار أو استحلاب ، وبعد ذلك تجرى اختبارات التخزين لتحديد ملاءمة المادة المستحلبة للذوبان والاختلاط مع نظام المبيد والمذيب معاً . وعادة يظل النظام السطحى مختلطاً فى المستحضر النهائى عندما تستخدم المذيبات العطرية . أما فى حالة المذيبات الأليفاتية ، مثل الكيروسين ، وعندما يكون تركيز المادة الفعالة قليل نسبياً (٢٠٪ كلوردين) ، فإن هناك احتمالاً لانفصال النظام المساعد على الاستحلاب من المركز القابل للاستحلاب . ويمكن

تفادى هذا الاتصال إذا استخدمت مواد مساعدة على الاستحلاب تذوب أو تمتزج مع الكيروسين ، أو عن طريق استبدال الكيروسين بالزيلين أو أى مذيب عطرى آخر .

(جـ) القابلية للخلط **Compatibility**

عند اختيار أى مادة مستحلبة لتجهيز المركز القابل للاستحلاب يجب أن تجرى اختبارات للتأكد من عدم حدوث تفاعل كيميائى بين المادة المستحلبة والمادة الفعالة . وعادة ماتكون هذه التفاعلات فى اتجاه هدم المستحضر نتيجة لفقد فعل المبيد ، وربما فقد الاستحلاب فى النظام النهائى . لذلك يجب الحذر عند استخدام المستحلبات المحتوية على أملاح الأمين الأنيونية التى تتفاعل مع المبيدات الكلورينية ، أو إسترات الفوسفات الفعالة . وعلامة حدوث هذه التفاعلات هو التغير السريع فى لون النظام فى اتجاه السواد .

(د) الثبات **Stability**

من المعروف أن المواد المستحلبة الأنيونية وغيرالأيونية الإثيرية المستخدمة فى مستحضرات المبيدات ثابتة تحت ظروف التطبيق العملى . ومن جهة أخرى .. فإن المواد ذات النشاط السطحى غير الأيونية الإسترية تتحلل على المدى الطويل ، أو تحت ظروف اختبار التخزين . ولقد ثبت أن كلوريد الأيدروجين الحر الذى ينطلق من عملية الانهيار فى المبيدات الكلورينية قد يسبب التحلل المائى لرابطة الإستر . كما اتضح أن المواد ذات النشاط السطحى الكاتيونية المستخدمة فى المستحضرات الخاصة بالمبيدات ثابتة تحت ظروف التطبيق العملى .

(هـ) الحالة الطبيعية **Physical state**

معظم المواد المستحلبة فى تجهيزات المبيدات غالباً تكون على صورة صلبة أو سائلة ، ولا يعرف حتى الآن وجود مواد مستحلبة متطايرة تستخدم للمركزات القابلة للاستحلاب ، والتى تناسبها المستحلبات السائلة . أما فى المساحيق القابلة للبلل ، فيفضل المواد المبللة والناشرة الصلبة أو الجافة . ويفضل أن يكون حجم الجزيئات أقل من ١٠٠ مش ، حتى يتحقق تجانس مع الخلط . وقد يحدث تبلور جزئى لبعض المستحلبات السائلة فى مستحضرات المبيدات إذا خزنت لمدة طويلة . وإذا حدث ذلك فى البراميل أو العبوات المحتوية على المبيد ينصح بتسخين البراميل وخلط المحتويات جيداً برج البراميل أو دحرجتها قبل تفريغها . ولتفادى حدوث التبلور الطبيعى يمكن إضافة بعض المذيبات بكمية صغيرة لضمان تجانس المنتج النهائى .

(و) المواد المساعدة للاستحلاب مزدوجة الفعل **Paired emulsifiers**

نظراً لوجود عدد كبير من التركيبات الجزيئية والمكونات فى المبيدات وجدت اختلافات كبيرة فى

القابلية للاستحلاب . ومما زاد الأمر تعقيداً وصعّب الحصول على المادة المستحلبة المناسبة اختلاف الذوبان فى المذيبات المختلفة ، وكذلك ضرورة أن يتساوى ويتجانس التركيز النهائى لمستحلب المبيد فى الماء ذى درجات العسر المختلفة ، علاوة على أن درجة حرارة ماء التخفيف قد تؤثر على الاستحلاب .

وبزيادة عدد مستحضرات المبيدات والمنتجات النهائية المطلوبة فى مجال مكافحة الآفات تظهر مدى صعوبة توفير المواد المساعدة على الاستحلاب المناسبة وبالعدد المناسب . وللتغلب على هذه المشكلة طوّر المشتغلون فى هذا المجال المستحلبات المزدوجة التركيب والفعل ، حيث يتكون المستحلب من مركبين ، كلاهما يحتوى على مخلوط من جزئين : أحدهما أنيونى ، والآخر أيونى ، ولكن بدرجات مختلفة من حيث الحب أو الكراهية للماء والدهون (مثال ذلك : أن يكون أحد المركبات مناسباً للخلط مع المبيدات المحبة للدهون Lipophilic ، بينما الآخر مناسباً للمبيدات المحبة للماء Hydrophilic ومذيباتها) . وهذا النظام يمكن استخدامه مع ٩٠ — ٩٥٪ من مستحضرات المبيدات عن طريق تعديل وتغيير النسبة بين المكونين فى المخلوط المستحلب .. وفيما يلى مثالان لازدواج المواد المستحلبة . ونظراً لاختلاف مواصفات المذيب من تحضيرة لأخرى ، وكذلك الحال بالنسبة للمادة الكيميائية الفعالة كمبيد ، كان من الضرورى ضبط وتعديل التوازن بين الحب والكره للماء ، حتى نضمن تجانس الاستحلاب فى المنتج النهائى . والتعديل يتم بإضافة المواد المستحلبة المزدوجة . وإذا لم يتحسن التوازن يمكن إضافة مادة مستحلبة أخرى مساعدة غالباً ما تكون مطلوبة فى الجانب المحب للماء Hydrophilic وهذا يزيد من كفاءة أزواج المستحلبات شكل (٤—٢) .

* كاره للماء Hydrophobic

ك$_{١٧}$ يد$_{٢٣}$ ك —أ(ك يد$_{٢}$) $_{٢}$كب أ$_{٣}$ص (الجزء الأنيونى)

ك$_{٩}$ يد$_{١٨}$

—أ— (ك يد$_{٢}$ ك يد$_{٢}$ أ) ن ك يد$_{٢}$ ك يد$_{٢}$ أ يد (الجزء غير الأيونى)

ن = ١ ــ ١٠

* محب للماء Hydrophilic

ك$_{١٧}$ يد$_{٢٣}$ ك —أ (ك يد$_{٢}$) $_{٢}$كب أ$_{٣}$ ص (الجزء الأنيونى)

ك$_{٩}$ يد$_{١٨}$

—أ (ك يد$_{٢}$ ك يد$_{٢}$ أ) ن ك يد$_{٢}$ ك يد$_{٢}$ أ يد

(الجزء غير الأنيونى) ن = ١١ ــ ٢٥

شكل (٤ – ٢) : كيفية عمل المواد المساعدة للاستحلاب مزدوجة الفعل .

٦ – المواد الإضافية Adjuvants

تضاف هذه المواد إلى مستخضرات المبيدات لتحسين النوعية أو الصفات المرتبطة بالتأثير على الآفة ، وعلى سلوك المبيد فى البيئة . وتختلف أنواع المواد الإضافية اختلافاً كبيراً فى النوع والتركيب والوظيفة . وسنتناول فيما يلى أهم هذه المواد واستخداماتها .

(أ) المواد المساعدة على النفاذ Penetrant aids

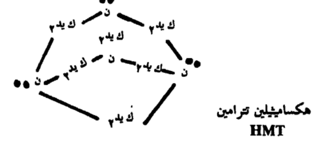
من المعروف أن هناك عاملين مؤكدين يؤثران على الكفاءة البيولوجية لمستحضرات المبيدات هما :—(١) نفاذ المستحضر خلال غشاء الحماية الخارجى ذى الطبيعة الليبدية للآفة ، وكذلك (٢) معدل تفاعل المبيد مع مكان التأثير الحيوى الهام . وإذا كان تخلل المبيد للغشاء الواق غير متوائم مع المستحضر يمكن إسراعه أو إبطاؤه عن طريق إضافة بعض المواد ذات النشاط السطحى غير الأيونية للمستحضر ، تبعاً لصفات السطح لهذه المواد . ويمكن التأكد من دور المادة السطحية فى زيادة أو عدم زيادة التخلل عن طريق تجربة مقارنة عندما تضاف لأحد محاليل المبيد مادة كارهة للماء وللمحلول الآخر مادة محبة للماء ، ثم يقارن الفعل البيولوجى مع المحلول الأصلى . ويجب أن يكون تركيز المواد المساعدة للتخلل كافياً فى المحلول النهائى (حوالى ٠,٥٪ بالوزن) . ولقد أدت إضافة بعض المواد غير الأيونية إلى مضاعفة الفعل البيولوجى .

(ب) المواد المعدلة لحموضة السطح أو المثبطات Deactivators

معظم المعادن والمواد غير العضوية المستخدمة كمواد حاملة أو مخففة للمستحضرات الجافة تكون ذات حموضة سطحية ، مما يساعد أو يسرع من انهيار العديد من المبيدات العضوية . ولتفادى هذه المشكلة يجب أن تعادل حموضة السطح عن طريق إضافة المواد المعدلة لحموضة السطح ، والتى عادة ما تكون مركبات عضوية تشارك أو تمنح زوجاً من الإلكترونات للمراكز الحامضية للمادة المساعدة النشطة . وهذه المركبات العضوية قد تكون إثيرات ، أو جليكولات الإثير ، أو كيتونات ، أو إسترات ، أو أحماض أميدية ، أو سلفوكسيدات . وفيما يلى أمثلة للمركبات ذات الإلكترونات :

أ يد ك يد٢ ك يد٢ ــ أ ــ ك يد٢ ــ ك يد٢ أ يد

داى إيثيلين جليكول



هكساميثيلين ترامين
HMT

ولقد ثبت أن اليوريا تصلح كمادة معدلة للنشاط السطحى للعديد من المعادن المستخدمة فى مستحضرات الألدرين ، ولكنها لم تناسب الهبتاكلور ، حيث لم يكن هناك توافق بين النظم هبتاكلور/ يوريا والمراكز الحامضية لمعادن الطين . ولقد ثبت أن HMT مناسب جدًا لمستحضرات الأندرين منفردًا ، أما عند خلط الأندرين بالميثيل باراثيون ، فيفضل استخدام مادة من النوع المتعادل ، مثل الداى إيثيلين جليكول ، كما اتضحت فعالية الأحماض الدهنية فى مستحضرات الميثيل باراثيون على الأتابولجيت .

(جـ) المواد المانعة للتجعن Anti - Caking agents

عندما تجهز مركزات التعفير أو المساحيق القابلة للانتشار فى الماء أو المحببات بتركيزات عالية تقارب نقطة التشبع للمواد الحاملة يكون هناك احتمال كبير للتعجن خلال التخزين عندما تتماسك الجسيمات نتيجة لاحتكاكها بعضها البعض حتى تحقق الحد الأدنى من مقاومة التكسير الطبيعى . وإذا حدثت هذه الظاهرة فى المستحضرات الجافة للمبيدات السائلة يكون سببها أن الطبقة السطحية الرقيقة للسائل كونت روابط لاصقة . والتعجن شائع الحدوث فى المستحضرات الجافة الخاصة بالمبيدات الصلبة التى تجهز بتغليف محلول أو منصهر المبيد بعد التبريد وحدوث التبلور بين سطوح الجسيمات .

وتؤدى إضافة المواد المانعة للتعجن إلى منع تكوين الروابط اللاصقة أو الطبيعية بين الجسيمات . ومن أكثر المواد شيوعًا فى مستحضرات المبيدات الجافة : الطين الدياتومى ، والسليكا المصنعة الدقيقة ، والسليكات ، كما يصلح الأتابولجيت لهذا الغرض . ويشترط فى أى مادة مانعة للتعجن أن تكون كثافتها الظاهرية منخفضة ، ومقدرتها على الامتصاص عالية ، لذلك تفضل المواد ذات حجم جزئيات دقيق ، ومساحة سطح كبيرة ، كما يشترط فى هذه المواد ألا تذوب فى أى من الأوساط العضوية أو السائلة فى المستحضر . وتسبب تغيرات الحرارة تعجن المستحضر الجاف إذا كان محتويًا على مواد تذوب فى الماء ، بالإضافة إلى وجود كمية كبيرة من الماء (حوالى ١٪ أو أكثر) ، حيث إن الرطوبة الموجودة تذيب المواد الفعالة القابلة للذوبان فى الماء . وحدوث تبخير للماء بعد ذلك يترك هذه المواد الذائبة كما هى ، ويفيد فى هذه الحالة استخدام المواد الماصة للماء ، أو تغليف الجسيمات بمواد أقل هيجروسكوبية .

(د) الشحوم الجافة Dry lubricants

تحسن من معدل انسياب المستحضر ، وتتشابه فى هذه الوظيفة مع المواد المانعة للتعجن . وتفيد هذه المواد فى المعاملة الجافة للبذور ، حيث إن استخدام المستحضر لا يتداخل مع أسلوب الزراعة أو معدل خروج البذور من آلة الزراعة . ومن أحسن الشحوم الجافة فى مستحضرات المبيدات مسحوق الجرافيت ، وبودرة التلك ، وبعض إسترات المعادن .

(هـ) الغرويات الحافظة **Protective colloids**

تستخدم فى المستحضرات السائلة والمحاليل المائية للمساحيق الجافة القابلة للانتشار فى الماء ، حيث تمنع تجمع أو ترسيب الجسيمات المنتشرة . وعادة تكون هذه الغرويات ذات وزن جزيئى عالٍ أو مواد متبلمرة تذوب وتنتشر فى المعلق الدائم . وميكانيكية عمل هذه المواد يكون إما عن طريق زيادة لزوجة الوسط ، أو بقيامها بمساواة توزيع الشحنات الكهربية لجميع الجسيمات المنتشرة ، وقد تعمل بالطريقتين معاً . ومن أكثر الغرويات شيوعًا البولى فينايل بيروليدون ، وكربوكسى ميثيل سليلوز الصوديوم ، والميثيل سليلوز ، والبيومين الدم ، والكولاجين . والبنتونيت القابل للإنتفاخ بالماء يعتبر مثالاً للغرويات غير العضوية ويستخدم بكثرة فى الولايات المتحدة الأمريكية .

(و) المواد اللاصقة **Stickers**

هى مواد تضاف لمستحضرات المبيدات المركزة ، ومن الشائع إضافتها لخزان محلول الرش قبل التطبيق مباشرة . وهذه المواد تمنع انزلاق محاليل الرش من على أسطح النباتات المعاملة . وبعد تبخر الماء أو المذيب تقوم اللاصقات بتأخير زوال رواسب المبيدات بالمطر أو الرياح . ومن أكثر المواد شيوعًا فى مستحضرات المبيدات : الغرويات الحافظة ، والمواد الجيلاتينية ، مثل : ألبيومين الدم . ويمكن استخدام البولى إيثيلين بولى سلفيد (PEPS) . ومعظم المواد اللاصقة مجهزة على أساس إضافتها وقت التطبيق ، وليس مع المستحضر المركز .

(ز) المواد المانعة لإثارة مساحيق التعفير **Anti - dusting agents**

تقلل من انطلاق حبيبات صغيرة عند التطبيق بالمساحيق القابلة للانتشار بالماء ، وكذلك المحببات ، وغالبًا ما تكون سوائل تكوِّن جسيمات فى منتهى الدقة للمواد الجافة يلتصق بعضها ببعض ، مما يجعلها أقل حساسية للانتشار بالرياح أو التعلق فى الهواء . وحيث إن معظم المساحيق تحتوى على مواد شديدة السمية لعمال المكافحة ، مثل : الثيوفوسفات ، أو المواد الزئبقية فى مستحضرات المبيدات الفطرية التى تستخدم فى معاملة التقاوى يجب أن تضاف إليها مواد سائلة تذوب فى الماء ، مثل الجلسرين ، لتقليل القابلية للتعفير . ويجب ألا تؤثر هذه المواد على فاعلية المبيد المضافة إليه .

من المعروف أن محببات المبيدات المعبأة فى أجولة متعددة الأغلفة تتعرض خلال التداول وأثناء الشحن إلى التكسير الميكانيكى ، مما يؤدى إلى تكوين جسيمات دقيقة نتيجة لتصادم الجسيمات مع بعضها البعض . وهذه الجسيمات الدقيقة غير مرغوبة ، لأنها تحمل بالرياح ، وتنتقل من مكان المعاملة للحقول المجاورة ، مما يسبب ضرراً للمحاصيل القائمة ، خاصة إذا كان المستحضر خاصًا أكثر بأحد مبيدات الحشائش ، أو كانت مخلفاته ذات أثر باق طويل فى حالة المبيدات الحشرية . ومن

أكثر الواد شيوعًا : الجلسرين ، أو زيوت الديزل ، أو زيوت الموتورات .

(ح) المواد المانعة للرغاوى **Anti - Foaming agents**

عبارة عن مواد ذات نشاط سطحى تقلل من قابلية تكوين الرغاوى لغيرها من المواد النشطة سطحيًّا ، والمستخدمة كمواد مساعدة للاستحلاب ، أو مواد مبللة ، وذلك عند تخفيف المستحضر بالماء . وتكوين الرغاوى فى خزان الرش غير مرغوب ، خاصة التى تقلب المحلول عن طريق الدوران ، حيث تؤثر الرغاوى على الضغط عند البشابير ، ومن ثم يتأثر معدل التصرف والفاعلية . وللتغلب على هذه المشكلة تضاف المواد المانعة لتكوين الرغاوى إلى المستحضر المركز ، أو فى خزان محلول الرش . ومن أمثلة هذه المواد : السليكون السائل ، أو الكحولات الأليفاتية المحتوية على ٨ ــ ١٠ ذرات كربون .

الفصـــل الخـامـــس

طرق استخدام مبيدات الآفات كعامل محدد لنجاح المكافحة الكيميائية

أولاً : مقدمـــة
ثانياً : طرق استخدام المبيدات

الفصـــل الخــامس

طرق استخدام مبيدات الآفات كعامل محدد لنجاح المكافحة الكيميائية

أولاً : مقدمـــة

لقد ثبت من الدراسة الموجزة التى ذكرت فى هذا المؤلف أن مبيدات الآفات الكيميائية تمثل أهم وسيلة لمكافحة الآفات الزراعية ، أو التى لها علاقة بصحة الإنسان وحيواناته المستأنسة ، كما تأكد لدينا مدى أهمية وقيمة هذه الوسيلة التى تم التوصل إليها بعد جهد وعناء امتد لسنوات عديدة ، علاوة على التكلفة الباهظة لجميع مراحل الكشف عن أى مبيد جديد ، والتجارب الخاصة بتقييم التأثيرات المختلفة على الآفات وعوائلها ، وما يحيط بهما من مكونات البيئة . ولقد ذكرنا أنه لتحقيق مكافحة ناجحة ضد أية آفة لابد من اختيار المبيد المناسب لكى يستخدم ضد الآفة المناسبة فى التوقيت المناسب بالطرق المناسبة ، علاوة على ضرورة أن تكون عملية المكافحة بكل مقوماتها ذات تكلفة اقتصادية . ومن هذا المنطلق يعتقد المؤلفان أن القائمين على عمليات مكافحة الآفات مسئولون مسئولية كاملة عن نجاح أو فشل الوسيلة الكيميائية المتاحة ضمن برامج المكافحة ، لذلك .. برزت أمامنا ضرورة تناول موضوع طرق استخدام المبيدات كأهم العوامل المحددة لنجاح مكافحة الآفات المستهدفة بدرجة تفوق الدور الذى يلعبه نوع المبيد وغيره من العوامل الأخرى .

وبدون أى تجاوز لحدود المعرفة فى هذا العلم يمكن القول أن المشكلة الرئيسية فى مجال مكافحة الآفات بالمبيدات تتمثل فى سوء التطبيق الميدانى ، وعدم وصول المبيد للآفة بالتركيز المطلوب ، وكذلك عدم إجراء عمليات المكافحة فى التوقيت المناسب ، مما يخلق العديد من الصعوبات فى سبيل تحقيق الهدف المنشود ، بالرغم من استخدام أحدث المبيدات وأشدها فاعلية . والمقصود بطريقة استخدام المبيد «Method of application» هو أسلوب توصيل المبيد بالتركيز المناسب المطلوب إلى الآفة مباشرة أو العائل الموجودة عليه ، بحيث يكون توزيع جزيئات المبيد متجانسًا ، لأن زيادة كمية المبيد عن الحد الموصى به تؤدى إلى تأثيرات جانبية ضارة ، علاوة على تجاوز التكلفة الاقتصادية لعملية المكافحة . والتوزيع غير المتجانس ، والاستخدام الخاطىء يؤديان إلى الإضرار الشديد بالنبات ، وفشل المكافحة تمامًا . وتقع مسئولية تحديد أنسب الظروف الملائمة لإنجاح عمليات المكافحة إلى البيولوجيين التطبيقيين الذين تعاملوا مع المبيد من البداية ، آخذين فى الاعتبار الصفات الطبيعية

للمبيد ، ومواصفات الآلات المتاحة للتطبيق .

وتتحدد الجوانب التى تتعلق بالمبيد من ناحية الصفات الطبيعية وعلاقتها بالتطبيق السليم بواسطة القائمين على التجهيز «Formulators» ، حيث ينحصر عملهم فى تحويل المادة الفعالة النقية التى يصعب تداولها واستخدامها مباشرة إلى صورة مجهزة قابلة للتداول والتطبيق . والمشتغل بالتجهيز لا يضع فى اعتباره العوامل التى يحددها البيولوجيون فقط ، ولكنه يأخذ فى الحسبان المشاكل الخاصة بالتعبئة والخلط وضمان عدم تلف المستحضر أثناء النقل أو التخزين ، وحتى يصل للفلاح ، حيث مكان التطبيق . ومن الأمور الهامة أن يتعاون البيولوجيون التطبيقيون والقائمون بتجهيز المبيدات فى دراسة قابلية وتوافق المبيد للخلط مع غيره من المبيدات المتاحة من نفس المجموعة أو من مجموعة أخرى (مبيدين حشريين ــ مبيد حشرى + مبيد فطرى ــ مبيد + مادة منظمة للنمو الحشرى أو النباتى ....) ، لأن عدم التوافق فى الخلط قد يؤدى إلى كوارث أثناء التطبيق ، أو بعد ذلك بفترة قصيرة ، بما ينعكس على إنتاجية المحصول المعامل بالمخلوط غير المدروس علميًّا .

ثانياً : طرق استخدام المبيدات

قد يستخدم المبيد على الهدف الحشرى أو الحيوانى أو النباتى مباشرة أو بالقرب منه ، مما يعكس ضماناً أكيداً للمكافحة لو أحسن اختيار المادة والطريقة والوقت المناسب ، وهذا ما يعرف بالمعاملة المباشرة «Direct treatment» ومن أهم مميزات هذا الأسلوب تقليل التلوث فى البيئة المجاورة لحد كبير . والأمثلة نذكر منها على سبيل المثال ، لا الحصر :

١ – معاملة التقاوى Seed treatment

وذلك بهدف حمايتها من مهاجمة الفطريات التى تسكن التربة ، أو النيماتودا ، أو الحشرات ، وغيرها من الآفات ، أو حماية المجموع الخضرى والجذرى من الآفات ذات أجزاء الفم الثاقب الماص ، مثل التربس ، والمن ، والعنكبوت الأحمر عن طريق استخدام المبيدات التى تسرى فى عصارة النباتات « الجهازية Systemic » . ومعاملة البذرة بالمبيدات عملية فى غاية الخطورة لا يقوم بها إلا البيولوجيون التطبيقيون ذوى الخبرة الكبيرة فى هذا الميدان ، حتى لا تؤدى إلى نتيجة عكسية تتمثل فى عدم إنبات البذور المعاملة ، أو تقليل النسبة المئوية للإنبات ، مما يستدعى إجراء عمليات الترقيع وإعادة الزراعة التى قد تنجح فى بعض الحالات ، وقد لا يمكن إجراؤها فى حالات أخرى . وعملية معاملة البذور بالمبيدات يجب أن تعمم فى جميع المحاصيل الحقلية والخضروات ، وتصبح كعمل روتينى ضمن عمليات الزراعة الأساسية بعد أن تفاقمت أضرار الآفات التى تسكن التربة .

ومن أسهل طرق معاملة البذور طريقة النقع «Soaking» فى المحلول المائى للمبيد . وتتفاوت مدة النقع حسب نوع البذرة ومقدرتها على امتصاص المحلول ، ففى حالة حبوب الفول مع مبيد الشرادان يستمر النقع لمدة ٢٤ ساعة ، وتقل المدة فى حالة البذور الصغيرة ، وهنا يجب أن يؤخذ نو ع المبيد فى

الاعتبار . والفيصل فى تحديد مدة النقع هو نتيجة الاختبارات الأولية التى تجرى على الإنبات . ولقد لوحظ أنه بعد فترة قصيرة من النقع (٤ ساعات) يتركز المبيد فى القصرة ، وينعكس هذا الوضع بعد ٢٤ ساعة ، حيث تزداد النسبة فى الفلقات ، ومنها تنتقل مباشرة إلى النموات الجديدة . وعندما ثبت أن البذور الصغيرة تمتص كميات قليلة من محلول المبيد ، اتبعت طريقة تغليف البذرة وتغطيتها بالمبيد المحمل على مادة صلبة ، وهو ما يعرف بالـ «Seed Coating» ، حيث لا فرق بين معاملة البذور الكبيرة أو الصغيرة . وفى أغلب الأحوال تتطلب المعاملة السليمة وجود مادة لاصقة ، مثل : الصمغ العربى ، أو الميثيل سليلوز ، كما يجب أن تتم بأسلوب يضمن تجانس توزيع المبيد على سطح البذرة ، وعدم تركيزه فى منطقة الجنين ، حتى لا تتأثر حيويته وتقل نسبة الإنبات . وفى هذا السبيل يجب التخلص من الزغب الموجود على بعض بذور محاصيل الألياف ، مثل القطن فى عملية تعرف بالـ «Delinting» تعامل فيها البذور بحمض الكبريتيك المركز لمدة قصيرة جدًا مدروسة ومحددة علميًا ، يليها وضع البذور فى تيار ماء جارٍ ، ثم تترك لتجف وتعامل بالمبيد المناسب ، ولا تزرع إلا بعد التأكد من نسبة الإنبات .

ومن العوامل المحددة لنجاح عملية معاملة البذور : درجة حرارة ، ورطوبة التربة . ولقد وجد أن أنسب الظروف فى حالة بذور القطن هى حرارة ٧٥ ــ ٨٠°ف ، ودرجة رطوبة أعلى عن ٣٠٪ من السعة الحقلية ، حيث تعطى إنباتاً جيداً . ولو أنه وجد فى بعض المبيدات عدم تأثر كفاءة معاملة البذرة بهذه الظروف ، كما فى حالة مبيد الداى سيستون . وتستخدم الطريقة الجافة على نطاق واسع فى الهند ، حيث تعامل البذور بالمبيدات الفطرية فى أجهزة خاصة لذلك ، منها النوع الدائرى «Rotary» ، كما توجد أجهزة خلط البذور بعجينة المبيد بتجانس تام «Slurry treaters» ، وهذه أكفأ من الطريقة الدائرية . ويجب التنويه فى هذا المجال إلى المحاولة الناجحة التى قام بها قسم الميكنة الزراعية بكلية الزراعة ــ جامعة عين شمس ، بالتعاون مع قسم وقاية النبات فى تصميم ماكينة صغيرة محلية لزراعة بذور القطن المعاملة بالمبيدات ، والتى ساهمت فى تقليل كمية البذور المطلوبة لوحدة المساحة ، وتوفير الوقت والتكاليف .

وفى الولايات المتحدة الأمريكية صمم الباحث Kantack عام ١٩٥٥ نظاماً لمعاملة البذرة ، حيث يضاف المبيد إلى مادة بلاستيكية « بولى إيثيلين جليكول » تذوب فى الماء بنسبة مدروسة وتغطى بها البذور بعد ذلك ، وبعد الزراعة والرى تتآكل المادة البلاستيكية تدريجيًا ، ويصبح المبيد فى صورة حرة قابلة للامتصاص بواسطة البذرة وحمايتها ، ثم ينتقل للنموات الجديدة فى حالة المبيدات الجهازية . وتظهر أفضلية معاملة البذرة عن معاملة التربة فى الأسبوع الأول من المعاملة .

وقد يتبادر إلى الذهن سؤال هام عن إمكانية معاملة بذور البقوليات ، خاصة فول الصويا ، بالمبيدات الفطرية ، دون التأثير على البكتيريا العقدية « الريزوبيم » التى تمد النبات باحتياجاته من النيتروجين من خلال المعيشة التكافلية بينها وبينه . والتوقع لأول وهلة احتمال أن يضر المبيد بهذه

البكتيريا ، مما ينعكس على النمو والإنتاجية ، لذلك تناول الباحثون فى العديد من دول العالم هذا الموضوع ، وتوصلوا إلى التوصية بإمكانية معاملة البذور أولاً بالمبيد الفطرى ، ثم تعامل بالبكتريا العقدية ، وتزرع مباشرة . أما إذا تأخرت الزراعة ، فلن تتكون العقد الجذرية على الإطلاق كما حدث مع المبيد الفطرى « السريسان » فى البسلة .

٢ – الطعوم السامة **Poison baits**

التى تستخدم لقتل الآفات الحشرية ، مثل الجراد ، والحفار ، والديدان القارضة ، وذبابة الفاكهة ، والآفات الحيوانية ، كالفئران . ويطلق على عملية وضع السموم على هذه الصورة فى الأماكن المحدودة التى تهاجمها الآفات أو تعيش عليها الاصطلاح «Baiting» . ويتكون الطعم من المادة السامة الفعالة والمادة الحاملة ، وقد تضاف إليهما بعض المواد الجاذبة ، مثل المولاس . وفى أغلب الأحوال تكون المادة الحاملة ، والتى يطلق عليها الأساس ، جاذبة للآفة ، ويتوقف عليها نجاح الطعم . وقبل استعمال هذه الطريقة لابد من دراسة سلوك الآفة المراد مكافحتها بهذا الأسلوب بما يحقق الهدف . وما نشاهده الآن من فشل بعض الطعوم السامة فى مكافحة الفئران يرجع بالدرجة الأولى لهذا الأسلوب ، وليس لأسباب تتعلق بالمبيدات نفسها . ويمكن تجاوزاً أن يندرج تحت هذا الأسلوب المواد التى تجذب الذباب المنزلى ، والتى تخلط بالسموم المناسبة ، والتى توزع خارج المساكن المأهولة بالسكان وفى أماكن تجمع الذباب .

واستخدام هذا الأسلوب يتطلب عملية توعية واسعة للسكان ، لأن السموم التى تدخل فى تركيب الطعوم تكون سامة للإنسان والحيوان . ولقد حدثت حالات تسمم خطيرة للحيوانات التى تغذت على الطعوم السامة للفئران .

٣ – معاملة أعمدة التليفونات الخشبية وألواح الخشب الحبيبى

وغيره ، وبعض الأنسجة الصوفية ، وأساسات المبانى الخشبية فى المناطق التى تنتشر فيها حشرات النمل الأبيض ، وكلها معاملات موضعية بهدف تجنب الإصابة على المدى البعيد ، مما إستدعى استخدام مبيدات تمتاز بثباتها الشديد ضد عوامل التحلل والانهيار ، مثل تلك التابعة لمجموعة الكلور الحلقية ، أو البيرثرينات المصنعة الحديثة . وتفيد هذه الطريقة كذلك فى الوقاية ضد الفطريات . ويجب أن يذكر فى جميع الحالات السابقة أن هذه المواد عوملت بالمبيدات السامة ، مما يتطلب احتياطات خاصة لتداولها ، حتى لاتحدث آثار جانبية سيئة على الإنسان والحيوان .

وكلما زادت القيود المفروضة على استخدام المبيدات التى تحددها الحكومات بهدف تجنب أو تقليل الآثار الجانبية السيئة ، زادت أهمية التطبيق والتوزيع الموضعى « Localized » للسموم بعيداً عن متناول الإنسان والحيوان ، وهذا يستدعى معرفة ومهارة خاصة .

٤ – معاملة القلف فى الأشجار **Bark application**

وتمتاز هذه الطريقة بقلة احتمالات الضرر على القائمين بالعملية ، علاوة على الفعل المتخصص

العالى ، مما يعوض التكاليف المرتفعة للمعاملة ، وتستخدم فى أشجار الفواكه المتساقطة ، والموالح والكاكاو ، ونباتات الزينة . ومن الشائع معاملة القلف ببعض المبيدات الفطرية ، كالكبريت المخلوط بالجير ، أو ببعض المبيدات الحشرية الجهازية لمكافحة الحشرات ذات أجزاء الفم الماص ، مثل : البق الدقيقى ، والعنكبوت الأحمر . وهذه الطريقة أكثر فعالية من معاملة التربة . وفى حالة المبيدات التى تمتاز بدرجة عالية من التطاير يفضل تغطيتها . أما غير المتطايرة ، فتعامل بدهان جذوع الأشجار بالفرشاة ، وهذه يمكن تطبيقها فى البساتين المحتوية على عدد قليل من الأشجار . أما فى الأعداد الكبيرة ، فتستخدم طرق آلية للمعاملة .

٥ - عملية الغرس فى الجذع Trunk implantation

لتقليل الفقد الذى يحدث عند المعاملة بالطريقة السابقة وفى حالة المبيدات الجهازية الفطرية أو الحشرية تعامل جذوع الأشجار نفسها من الداخل ، حيث يعمل نفق فى القلف ، ويوضع فيه المبيد بتركيز معين ، ويطلق عليها عملية الغرس فى الجذع «trunk implantation» وتتم تحت ظروف أشبه بالتعقيم عند إجراء العمليات الجراحية ، حتى لا يحدث تلوث غير مرغوب يضر بالأشجار المعاملة ، حيث يدهن القلف فى البداية وقبل القطع بالمادة المطهرة ، ثم يجرى القطع لعمق ٣,٥ سم بآلة حادة معينة ، وبزواية ٤٥° عن المحور الأساسى للشجرة . وبعد وضع المبيد الجهازى يغلق القطع ويغطى بغطاء خشبى أو معدنى رقيق يثبت بخيط خشن ، يدهن بعد ذلك بطبقة من الشمع النباتى . ولقد ثبت من الدراسات فى هذا الموضوع حدوث بعض الأضرار المؤقتة على الأشجار المعاملة ، ولكن عمر الشجرة لم يتأثر ، كاثبتت ضرورة عمل ٤ــ ٥ ثقوب أو شقوق تعامل بالمبيد فى كل شجرة ، حتى يمكن تحقيق مكافحة فعالة . وقد تأكد حدوث نقص كبير فى تعداد الآفات فى الفروع التى عوملت بالمبيد ، بالمقارنة مع غيرها ، كما ثبت حدوث انتقال المبيد الجهازى فى الاتجاه العلوى من مكان المعاملة ، بينما لم يحدث العكس . وهذه الطريقة تحتاج لعدد كبير من العمال ، مما يحدّ من التوسع فى تطبيقها . ويستعاض عنها حالياً بطريقة المسامير المعروفة بالاسم « tree nails » ، وهى مسامير طويلة ذات رأس به تجويف مقعر يحتوى على المبيد الجهازى بالجرعة المناسبة فى مادة حاملة جيلاتينية ، وهذه الطريقة مازالت فى مرحلة التجارب لمعرفة إمكانية التوسع فيها فى حماية أشجار الغابات وأشجار الظل .

وفى الوقت الحالى أصبحت النسبة العظمى من المبيدات المنتجة توزع بتجانس كبير أو قليل على مساحات شاسعة من الأسطح المطلوب معاملتها ، ومكافحة الحشرات عليها ، أو وقايتها من الإصابة بالآفات . وأصبح الشائع الآن معاملة المحاصيل النامية والمنتجات الزراعية والمبانى بالرش أو التعفير بمستحضرات المبيد المناسب ، مما حتم ضرورة وجود تخصص للمبيدات ، بحيث لاتضر بالعائل ، وهذا يتوقف على الاختلافات الفسيولوجية والبيوكيميائية بين الأنواع بالدرجة الأولى ، وجزئيًا على توقيت المعاملة بالمبيد وعلاقته بحدوث الإصابة بالآفة ومرحلة النمو .

لذلك لابد من تناول الطرق غير الموضعية فى التطبيق ، ومن أهمها :

٦ – الرش Spraying

وهو الوسيلة الشائعة لتوصيل المبيد بالتركيز المناسب إلى السطح المناسب ، سواء أكان النبات كاملاً أم المجموع الخضرى أم على الثمار ، أم السيقان فقط . وفى جميع الحالات تذاب المادة الفعالة مباشرة فى سائل التخفيف ، وهو الماء ، دون الحاجة لأية مواد إضافية ، كما فى حالة المحاليل الحقيقية . والمواد الفعالة فى هذه الحالة ذات قطبية عالية ، مثل المبيد الفوسفورى « الدبتركس »، وبعض المبيدات الجهازية ، وسلفات النيكوتين ، والنوفاكرون ، وأملاح الصوديوم لمبيد الحشائش الهرمونى ٤,٢ ـــ د . وإذا كانت هذه المستحضرات لاتسبب أية أضرار على النباتات ، إلا أن احتمالات إزالتها فى البيئة الرطبة أو الممطرة حالت دون التوسع فيها . وعندما يرد ذكر الرش يفهم منه أن المبيد المجهز الذى سيخفف بالماء عند التطبيق قد يكون على صورة مسحوق قابل للبلل يعطى معلقاً عند التطبيق ، أو قد يكون على صورة مركز قابل للاستحلاب يعطى مستحلبات مع الماء ،أو مركز زيتى ، أو مركز مائى ، أو محلول زيتى ، ولكل مجال استخدام معين لمكافحة الآفات الزراعية ، أو تلك التى لها علاقة بالصحة العامة .

ومن الثابت علميا ان حجم القطرات يلعب دوراً رئيسيًّا ومهمًّا فى تحديد كفاءة وفعالية المبيد فى حالة الرش ، بالإضافة إلى تجانس التوزيع وكذلك عدد الجزيئات فى وحدة المساحة . وتتراوح حجم قطرات الرش بين ٣٠ ـــ١٥٠ ميكرون . ويجب أن نفرق بين نوعين من الرش على أساس حجم المحلول المستخدم لتغطية مساحة أو سطح معين ، فالنوع الأول يعرف بالرش الكامل «Complete» أو ذى الحجم الكبير High volume حيث يتطلب تغطية جميع أجزاء النبات أو الشجرة ، مما يستدعى استخدام آلة رش قوية تعطى ضغطاً عالياً جدا تكفى لدفع المحلول فى جميع الاتجاهات . ويفيد هذا النوع فى مكافحة الآفات التى تقضى معظم حياتها على العائل ، أو تكون محمية بطبقة من الشمع ، مثل الحشرات القشرية ، ويفيد فى مكافحة الأمراض النباتية . ويحتاج الفدان من ٤٠٠ ـــ٦٠٠ لتر من محلول الرش تستخدم بواسطة موتورات الرش الأرضية ، والنوع الثانى يعرف بالرش ذى الحجم القليل أو غير الكامل « Low volume » ، ويستخدم فى مكافحة الحشرات المتحركة ، حيث تكون هناك احتمالات كبيرة لملامستها للمبيد ، وهذا لا يستدعى التغطية الكاملة للسطوح المعاملة ، ولكن من الضرورى أن يكون المبيد على درجة عالية من الثبات النسبى ، حتى يحقق المكافحة الناجحة ، كما فى حالة السموم المعدية أو الملامسة . وتستخدم فى هذه الطريقة حجوم قليلة من محاليل الرش ، ولكن لايوجد فرق بين كمية المبيد ، سواء استخدام بالحجم القليل أم الكبير ، وإنما الفرق ينحصر فى حجم محلول الرش ، ونوع الآلة المستخدمة فى التوزيع .. ويستخدم الرش بالحجم القليل (L-V) فى تغطية المحاصيل الحقلية والخضروات ، وفى معاملة التربة ، ودهان الحوائط داخل المبانى ...ويتراوح حجم القطرات من ٣٠ ـــ٨٠ ميكرون ، ويتحقق ذلك بواسطة أجهزة التفتيت والتوزيع فى الرشاشات الظهرية اليدوية أو الآلية ، والتى تغطى الفدان بمحلول يتراوح حجمه من ١٠٠ إلى ٢٠٠ لتر . ولأهمية الرش الجوى .. سوف نفرد له فصلاً مستقلاً .

٧ – طريقة التعفير Dusting

وهى تعنى معاملة الأسطح بالمبيدات المجهزة على الصورة الصلبة ، وتجرى فى حالة تعذر أو صعوبة الحصول على الماء . وجزيئات مسحوق التعفير أخشن قليلاً من تلك الموجودة على المساحيق القابلة للبلل «W.P.» كما أنها أكثر تجانساً فى الحجم ، وإلا حدثت مشاكل نتيجة لاختلاف معدل انسياب المسحوق من ماكينة التعفير « العفارة » . وتمتاز هذه الطريقة بإمكانية تحقيق تغطية شاملة لجميع مستويات النبات ، خاصة القريبة من سطح الأرض ، والتى لا يمكن تغطيتها عن طريق الرش الأرضى أو الجوى . ويفيد التعفير كذلك فى مكافحة الآفات على النباتات ذات النمو الكثيف ، مثل : فول الصويا ، والخضروات ، والبرسيم وغيرها من النباتات القصيرة . ومن مميزات طريقة التعفير يمكن سرد النقاط التالية :

(أ) تستغرق وقتا قليلاً ، بالمقارنة مع الرش . ففى اليوم الواحد يمكن معالجة من ٨ ـــ ١٠ أفدنة بالرش بالموتورات ذات الضغط العالى ، بينما تغطى من ٢٠ ـــ ٣٠ فدان بطريقة التعفير العادى . وقد أمكن تغطية الفدان الواحد فى خلال ١٠ دقائق بطريقة استخدام المساحيق غير القابلة للانتثار مع العفارة الآلية ذات الخرطوم المعروفة باسم « Pipe duster » فى حقول فول الصويا .

(ب) تحتاج عملية المكافحة بالتعفير لعدد أقل من العمال فى حالة الرش ، وهذا يعتبر من العوامل المحددة لاقتصاديات ونجاح المكافحة ، خاصة فى المناطق الزراعية المجاورة للمناطق الصناعية .

(جـ) لا تحتاج إلى الماء وصعوبات توفيره وضخه ، وهذا يفيد فى المناطق المعزولة ، أو التى يصعب توفير المياه فيها . ويمكن الاحتفاظ بالمسحوق داخل الماكينة ، وهذا لا يحدث فى حالة محاليل الرش .

(د) تحتاج إلى قوة محركة أقل منه فى حالة ماكينة الرش .

(هـ) إذا قورنت تكلفة الفدان بطريقة التعفير مع نظيرتها بالرش ، لوجدنا النسبة ١ : ٣ (تعفير/رش) .

(و) التعفير أقل ضرراً على النباتات المعاملة من الرش ، حتى إذا استعمل نفس المبيد بصورتيه المختلفتين المسحوق والسائل كما حدث مع مستحضرات الكبريت والمركبات الزرنيخية .

(ز) مساحيق التعفير والعفارات أخف فى الوزن من سوائل وماكينات الرش .

(ح) يمكن إجراء عملية التعفير والأشجار أو النباتات مغطاة بقطرات الندى ، أو بعد سقوط المطر بقليل ، بينما تتطلب عملية المعاملة بالرش الانتظار حتى جفاف السطوح المراد معاملتها .

(ط) العفارة اليدوية أسهل فى الاستخدام المحدود ، عنه فى حالة الرشاشة اليدوية .

وهناك العديد من العيوب فى طريقة التعفير ، مما يحول دون الانتشار الواسع ، نذكر منها :

(أ) مواد التعفير أكثر تكلفة من مواد الرش ، والفرق لا يمكن تغطيته من تكلفة العمالة .

(ب) لايمكن مكافحة المن على أشجار الفاكهة عن طريق التعفير بمركبات النيكوتين ، بينما يفيد التعفير فى مكافحة الآفات على الخضروات .

(جـ) التعفير فى حالة الأشجار الساكنة أقل كفاءة من الرش .

(د) تستعمل الرشاشات فى معاملة الأشجار الساكنة ، وفى موسم النشاط ، وعلى جميع المحاصيل والخضروات ، بينما لا يمكن تعميم استخدام العفارات .

(هـ) فى العديد من الحالات ثبتت شدة فعالية الرش فى مكافحة الحشرات والأمراض النباتية بدرجة أكبر منها فى حالة التعفير .

والآن ، وبعد التقدم الهائل فى وسائل مكافحة الآفات مازال الجدل قائماً بين المزارعين والباحثين حول أفضلية الرش عن التعفير أو العكس فى مكافحة الآفات التى تصيب أشجار الحلويات والخضروات . ويرى المؤلفون إمكانية استخدام التعفير فى حالة النباتات الكثيفة ، والتى تصعب تغطيتها بوسائل الرش ، خاصة بعد ما تم تطوير تجهيز مستحضرات التعفير القليلة الانتشار والعفارات الآلية السريعة ،مع ضرورة التأكد من حدود السمية الحادة والمزمنة للمبيد المستخدم فى التعفير ، واتخاذ الاحتياطات الضرورية لتفادى حدوث أية حالات تسمم أثناء التعفير . ولقد سجل أخيراً فى الولايات المتحدة الأمريكية حدوث حالات إجهاض للحوامل ، وأضرار شديدة عندما استخدم المبيد الفوسفورى الجهازى « الدايمثويت » بطريقة التعفير ، بينما لم تحدث أضرار خطيرة عندما استخدم بطريقة الرش .

ويجب التنويه فى هذا المقام إلى أن وزارة الصحة المصرية تستخدم ــ حتى الآن ــ طريقة التعفير بمبيد « الملاثيون » على صورة مسحوق التعفير تركيزه ١٪ لمكافحة حشرات القمل التى تصيب أطفال المدارس ، خاصة فى المناطق الريفية والقرى . وتستخدم مساحيق التعفير المركزة لمعاملة الجحور التى تعيش فيها الفئران للقضاء على البراغيث الموجودة على أجسامها ، والناقلة لمسببات الطاعون . وتستخدم وزارة الزراعة مساحيق التعفير فى وقاية البطاطس المعدة كتقاو فى النوالات من الإصابة بدودة درنات البطاطس . ومن حسن الحظ أن هذه الطريقة غير شائعة فى معاملة الحبوب أثناء التخزين ، خاصة فى مصانع تعليب الخضروات والفواكه .

** وفى بعض الحالات تستخدم المبيدات فى صورة جافة ، ولكن حبيبات أكبر حجماً منه فى حالة مساحيق التعفير ، وذلك بهدف تقليل مشاكل التلوث البيئى ، خاصة الهواء ، حيث لاتبقى

الحبيبات عالقة فى الهواء ، ولكنها تسقط على السطوح المعاملة لثقل وزنها .

٨ – المعاملة بالمحببات Granule application

تفيد فى مكافحة بعض الآفات التى تصيب النباتات كثاقبات الذرة ، وتلك التى تصيب الأشجار ، أو التى تسكن التربة أو الحشرات المائية ، كالبعوض . والمحببات الشائعة فى الوقت الحالى تحتوى على مبيدات جهازية فى أغلب الأحوال لمكافحة النيماتودا التى تسكن التربة . أو لوقاية المجموع الخضرى من مهاجمة الآفات ذات أجزاء الفم الثاقب الماص ، وتستعمل تكبيشاً بجوار النباتات القائمة أو الأشجار ، وتسمى المعاملة الجانبية « Side treatment » ، أو توضع عند الزراعة فى نفس الجورة مع البذرة ، وتسمى معاملة الزراعة « At planting time » ، أو تنثر على سطح التربة يدويًا أو ميكانيكيًا « Broad casting » ، أو توضع فى الجانب المزروع من الخط وتسمى « Furrow treatment » . ولمكافحة النمل الأبيض تعامل الخنادق « soil trench treatment » وتوضع المحببات فى المياه الراكدة ، حيث أماكن توالد البعوض . ولقد ساعدت طبيعة نمو وتركيب نبات الذرة فى نجاح مكافحة الثاقبات باستخدام المبيدات على صورة المحببات ، حيث تحيط الأوراق بالساق مكونة قمعاً يمكن تكبيش المبيد داخله ، لأنه يمثل مكان دخول الثاقبات داخل عود الذرة ، ومن ثم تتعرض للمبيد .

والمحببات تستخدم مباشرة دون تخفيف بخلاف مساحيق التعفير ، لذلك كان من أهم العوامل المحددة لنجاح استخدامها مدى التجانس فى توزيع المبيد الفعال على سطح الحبيبة من جهة ، وعلى الحبيبات وبعضها من جهة أخرى ، لذلك فإن تحضير مستحضرات المبيدات المحببة يتطلب خبرة خاصة ، ومعرفة تكنولوجية متقدمة . ومن أهم الطرق تغليف المواد المحببة الحاملة فى محلول المبيد ، ويطلق عليها « Impregnation » . وقد يلصق مسحوق المبيد على السطح الخارجى للمادة الحاملة المحببة ، والتى لا تكون بالضرورة مسامية ، ويطلق عليها « Sticking » . وهذه هى أكثر الطرق شيوعاً ، ولاتتطلب مجهوداً بحثيًا كبيراً حتى تدخل فى حيز التطبيق العملى . ومن المواد الحاملة المستخدمة على نطاق واسع : الحجر الجيرى المطحون ، أو مخلفات صناعة الطوب بعد النخل وتجهيز حجوم معينة مناسبة ، كما تستخدم كذلك قشور الفول السودانى ، أو قوالح الذرة أو قشور الجوز . وفى حالة التغطية « Coating » يوضح الأساس فى قلاب مع المبيد على صورة مسحوق ، تضاف مادة لاصقة ، مثل : محلول الصمغ ، أو أحد مشتقات السليلوز الذائبة ، أو أكاسيد البولى إيثيلين العالية الوزن الجزيئى .

وحديثاً أمكن تجهيز محببات دقيقة « Micro granules » ذات حجوم تتراوح من ١٠٠ — ٣٠٠ ميكرومتر . وتعتبر هذه مساحيق تعفير خشنة « Coarse dust » ، وتمتاز بالانسياب المتجانس من فتحة آلة التعفير الخاصة . وغياب الحبيبات المتناهية الدقة فى هذه المستحضرات قلل لحد كبير جدًا من مشكلة الانتشار بالرياح ، وتلوث المناطق المجاورة والبعيدة عن مكان المعاملة . ومن أهم

العوامل المحددة لكفاءة هذه المحببات : الاختلاف فى معدل انفراد المبيد من على سطح الحبيبة الحاملة ، فلو كان المركب قليل الذوبان فى الماء محملاً على حبيبات ذات قوة التصاق كبيرة ، فإن المبيد يأخذ وقتاً طويلاً حتى ينفرد ، ويصبح فى صورة حرة ، حتى لو وضع المبيد فى الماء مباشرة . وبنفس القدر إذا كان المبيد شديد الذوبان فى الماء ، ويوجد على صورة فيلم رقيق حول الحبيبة ، فإنه ينفرد فى الحال . وفى الأرض الرطبة حيث تستخدم معظم المحببات يكون الفرق بين تأثيراتها قليلاً جدا ، حيث يكون المبيد فى متناول أى كائن حى بعد المعاملة إذا لامس الحبيبة الحاملة له بعكس المحببات العادية ، وفيها يتحرك المبيد بعيداً عن مكان المعاملة . ومهما كانت براعة القائم بتجهيز المحببات ، فلابد أن يسترشد برأى وخبرة البيولوجيين ليحدد أين وكيف يوزع المبيد .

ومن أبرز صور النجاح فى هذا الخصوص ما أمكن تحقيقه فى مجال تقليل انفراد المبيد ، أو تأخير ، أو تدرج حدوثه عند ملامسة المحببات الحاملة للمبيد للماء المنساب ، حيث أمكن تجهيز حبيبات كبيرة الحجم جدًا ، مما قلل من مشاكل التطبيق . وأحسن مثال على ذلك شرائط البلاستيك السميك التى تسمح بالانفراد البطىء والقليل للمبيد الشديد التطاير المعروف « بالدايكلوروفوس » . وبوجه عام .. فإن معدل الانفراد يقل بمرور الوقت إذا كان المبيد محملاً على مادة حاملة عادية أو بلاستيك . وتبذل الجهود الآن لتحقيق معدل انفراد متجانس عن طريق الروابط الكيماوية بين المبيد وبعض المجاميع الفعالة فى سلاسل المادة الحاملة . والانفراد هنا يتوقف على تكسير هذه الروابط عن طريق التحلل المائى ، ولكن هذه الطريقة لاتنجح مع جميع المبيدات . وقد نجح الانفراد المحسوب بدرجة كبيرة فى مجال الصيدلانيات ، عنه فى مجال الزراعة ، وسبب ذلك أن التكلفة لاتمثل مشكلة فى صناعة الدواء ، كما أن المنتج المحتوى على المبيد يعمل فى وسط مائى درجة حرارته وحموضته ثابتة .

ومحببات المبيدات الحشرية ومبيدات الحشائش تجهز بحيث يكون حجم الحبيبات أصغر بكثير منه فى حالة الأسمدة المحببة ، فالأخيرة يكون قطرها من ١ ـــ ٢ ملليمتر ، بينما المبيدات يتراوح قطر الحبيبات من ٠,٤ ـــ ٠,٧ ملليمتر ، وسبب ذلك أن المبيدات تستخدم بمعدلات قليلة لوحدة المساحة عن الأسمدة .. ومعظم وزن محببات المبيدات يتمثل فى أساس الحبيبة «base» ، بينما فى الأسمدة يستفاد من وزن الحبيبات الكلى بقدر الإمكان ، لذلك تجهز من الأملاح القابلة للذوبان ، ولكن بتجهيز خاص لتفادى التعجن ، ولكنه يسمح بانفراد المادة الفعالة فى الأرض الرطبة بسهولة . ويمكن القول إن التوزيع المتجانس مطلوب فى حالة مبيدات الحشائش بدرجة كبيرة ، عنه فى حالة الأسمدة ، فمتوسط عدد حبيبات مبيد الحشائش حوالى ٥ مليون/ كيلو جرام ، فلو وزعت كمية ٢٠ كيلوجرام فى هكتار من الأرض وبتجانس ، لوقعت حبيبة واحدة على كل ١ سم ، ولو وزعت نفس الكمية لسماد محبب ، لوقعت حبيبة واحدة على كل ٥ سم من التربة .

٩ – المساحيق القليلة الانتشار **Driftless dusts**

حديثاً تم تجهيز صورة جافة للمبيدات تقع بين مسحوق التعفير وبين المحببات الدقيقة ، بهدف الحفاظ على جميع مزايا الصورتين ، بالإضافة إلى تقليل الانتشار بالرياح لأعلى قدر ممكن فيما يعرف

بالمساحيق غير القابلة للانتشار «Driftless dust» ، أو القليلة الانتشار ، وتمتاز بسهولة سقوطها على السطوح المستهدف معاملتها والوصول إلى جميع مستويات النباتات التى لا يمكن تغطيتها بطرق الرش التقليدية ، علاوة على أمان استخدامها . وتتراوح أقطار الحبيبات من ٢٠ ــ ٣٠ ميكرون ، حيث تستبعد الحبيبات ذات القطر ١٠ ميكرون ، وهى المسئولة عن مشكلة الانتشار ، خاصة فى المعاملة الجوية بالقرب من المناطق المأهولة بالسكان ، علاوة على الاحتمالات المؤكدة لتلوث البيئة .
والمسحوق القليل الانتشار يتميز بما يلى :

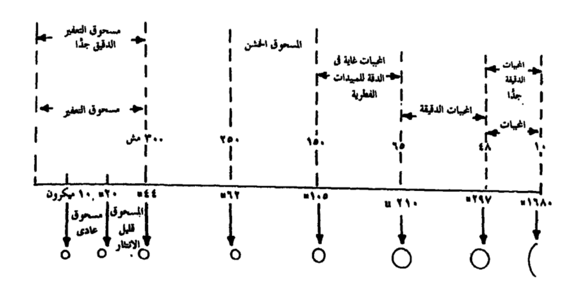
ــ اختبار الغربلة : تمر من منخل ٣٠٠ مش (الحبيبات أقل من ٤٤ ميكرون تمثل أكثر من ٩٥٪)
ــ حجم الحبيبات : أكبر من ٢٠ ميكرون (المسحوق العادى حوالى ١٠ ميكرون)
ــ الحبيبات أقل من ١٠ ميكرون : أقل من ٢٠٪ (المسحوق العادى حوالى ٥٠٪) .
ــ الكثافة الظاهرية : من ٠,٧ ــ ١,٠ (المسحوق العادى من ٠,٤ ــ ٠,٦)
ــ معامل الانتشار : أقل من ٢٠ (المسحوق العادى من ٥٠ ــ ٧٠)
ــ معدل الانسياب : أكبر من ٣٠ ثانية .
ــ معدل الانتشار : ٢٠
ــ معدل التعفير : أكثر من ٧٠٠ ملليمتر/ دقيقة .

من هذا يتضح أن الحجم الذى يشغله المسحوق القليل الانتشار dL أقل منه فى حالة المسحوق العادى إذا تساوى وزن كل منهما ، لأن الكثافة الظاهرية تزيد عند إضافة المواد المحسنة ، والتى تجمع الحبيبات الصغيرة ، وبطبيعة الحال يقل الانتشار عن المسحوق العادى .

ويوضح شكل (٥ - ١) العلاقة بين حجم الحبيبات والمستحضرات الجافة .

ولقد ثبت من التجارب التى أجريت بمحطة البحوث الزراعية بمنطقة فوكوكا باليابان عام ١٩٧٦ أن كمية مبيد الملاثيون التى غطت وحدة الوزن (واحد كيلو جرام) من نباتات الأرز بلغت ٥,٠٧٦ ملليجرام فى حالة مسحوق التعفير العادى ، بينما كانت ٨,٩٦٩ ملليجرام فى حالة المسحوق قليل الانتشار ، وكانت درجة الحرارة وقت المعاملة ٣٢ ° م ، والرطوبة النسبية ٧٣٪ ، وسرعة الرياح ١,٥ ملليمتر/ ثانية ، وأجرى التعفير بالعفارة الآلية ، مركب بها خرطوم بلاستيك لتوزيع الحبيبات بطول ٢٠ متراً .

وفى نفس العام أجريت تجربة فى محطة البحوث بمنطقة ساجا لتقدير الانتشار لمبيد الملاثيون فى حقول الأرز على مسافات مختلفة من مكان المعاملة . ولقد ثبتت أفضلية المسحوق القليل الانتشار عن المسحوق العادى فى هذا الخصوص كما يتضح من جدول (٥ــ١) .



شكل (٥ - ١) : العلاقة بين حجم الحبيبات والمستحضرات الجافة .

جدول (٥ - ١) : معدل الإنتشار الأفقى لمساحيق الملاثيون فى حقول الأرز .

المسافـــــة	كمية المبيد بالميكروجرام التى وجدت على نسيج القماش	
	المسحوق قليل الانتشار	مسحوق التعفير العادى
فى مكان المعاملة	١٦٤,٠	٢٦٧٢,٠
١٠ متر من مكان المعاملة	٨٦,٣	٥٣٣,٠
٢٥ متر من مكان المعاملة	١١٥,٠	٤٠٠,٠
٥٠ متر من مكان المعاملة	٧٦,٠	١٨٢,٠
١٠٠ متر من مكان المعاملة	٢١,٣	٨٠,٠
١٥٠ متر من مكان المعاملة	٨,٢	٣٣,١

واتضح من دراسة أخرى بنفس المحطة مدى الفرق الكبير فى الانتشار الرأسى بين نوعى المساحيق لمبيد الملاثيون ، حيث تفقد كميات كبيرة من المسحوق العادى ، بالمقارنة بالتحضير القليل الانتشار فى الارتفاعات فوق النباتات ، ومن ثم تحمل بالرياح وتلوث أماكن أخرى كما فى جدول (٥ـــ٢) .

جدول (٥ – ٢) : معدل الانتشار الرأسى لمساحيق الملاثيون فى حقول الأرز .

الارتفــاع بالمتر	كمية المبيد بالميكروجرام التى وجدت على نسيج القماش المثبت على المسافات التالية من مكان المعاملة			
	١٩ متر		٤٥ متر	
	المسحوق القليل الانتشار	المسحوق العادى	المسحوق القليل الانتشار	المسحوق العادى
٨	٠,٣	٢,٢	٠,١	١٣,٠
٦	١,٢	١٥,٠	١,٨	٥٤,٠
٤	٣,٥	٤٠,٠	٥,٥	٢٠٥,٠
٢	٢٠,٠	١٧٥,٠	١٣,٠	٤٠٣,٠
١	١١,٠	٢٥٨,٠	١٢,٠	٢٩٣,٠

وفى عام ١٩٧٦ تم تقييم كفاءة المستحضرات الجافة القليلة الانتشار على نطاط الأوراق البنى Nitaparvata Lugens الذى يصيب نباتات الأرز بمحطة البحوث الزراعية بمنطقة فوكوكا باستخدام مبيد الملاثيون dL بتركيزات مختلفة ، بالمقارنة بمسحوق التعفير القياسى . ولقد تقاربت النسبة المئوية للموت ، حيث تراوحت من ٩٨,٤ إلى ٩٥,٧٪ على التوالى . وفى عام ١٩٧٩ أجريت دراسة مقارنة عن ساعات التشغيل المطلوبة لتغطية وحدة المساحة فى محصول فول الصويا بآلة التعفير ذات الأنبوب الواحد التى تغطى ٥ أمتار ، وكذلك الرشاشة الآلية . ولقد ثبت الفرق الشاسع فى الوقت اللازم لتغطية مساحة معينة بين طريقة الرش وطرق التعفير كما يتضح من جدول (٥–٣) .

وفى حالة استخدام محاليل الرش أو مساحيق التعفير يجب التنويه إلى أهمية استعمال التركيز المناسب ، وتحقيق التغطية المتجانسة الملائمة ، حتى نحصل على أقصى كفاءة من المبيد . ومن المعروف أن معظم مبيدات الآفات الحديثة التى تستخدم فى مكافحة الآفات الزراعية تستعمل بتركيز كيلوجرام واحد أو أقل للهكتار . ويحتوى الكيلو جرام على ٩١٠ ميكروجرام ، ويحتوى الهكتار المسطح على ٨٠ سنتيمتراً مربعاً ، فلو تم توزيع الكيلوجرام بتجانس على الهكتار ، فإن كل ١ سم^{2} يغطى بـ ١٠ ميكروجرام مبيد ، ولو كانت طبقة المبيد متجانسة ، وكثافة المبيد تساوى (١) ، فإن سمك طبقة المبيد يساوى ٠,١ ميكروجرام ، والتى تساوى سمك خيط العنكبوت . ومن المعلوم أن النبات الجيد النمو يحمل أوراقاً مساحتها تعادل ٢٠ – ٣٠ مرة مثل مساحة الأرض الواقف عليها

جدول (٥ - ٣) : ساعات التشغيل التى سجلت مع طرق المعاملة المختلفة .

آلـة المعاملـة	وقت التشغيل (دقيقة)				عدد العمال	التوقيت الكلى
	التطبيق	التجهيز	الحركة	المجموع		
العفارة الآلية ذات الأنبوب الواحـد	٢٤	٣,٥	٢,٠	٢٩,٥	١	٢٩,٥
العفارة الآلية ذات الأنبوب ٣٠ متـراً	٥,٤	٥,٣	٥,٧	١٦,٤	٢	٣٢,٨
الرشاشة الآلية ذات الحجم الكبير	١٥١,٢	٣١,٢	١٦,٥	١٩٨,٩	٤	٧٩٥,٦

النبات . وسطح الورقة ليس مستوياً تماماً ، ولكن به ارتفاعات وانخفاضات ، كما أن بعضها يحمل شعيرات تصل لعدة ميكرونات فى السمك ، وهنا تبدو ضرورة استخدام تركيزات عالية حتى نحقق تغطية كاملة ومتجانسة .

ولقد ثبت من الدراسات فى هذا المجال أن القطرة الكروية ذات القطر ١٠٠ ميكرون لها حجم حوالى ٦,٥ × ١٠^-٨ سم^٣ ، فلو كانت كثافة هذه القطرة تساوى (١) ، لوقعت ١٦ قطرة على كل ١ سم^٢ إذا استخدم ١ كجم/هكتار ، وكان التوزيع متجانسًا على سطح الأوراق ، أى تقع قطرة واحدة على السم^٢ من الأرض الموجود عليها نباتات كاملة النمو أو قطرة لكل ١٠ سم^٢ لو كانت الجرعة قليلة (٠,١ كجم/ هكتار) . من هذا يتضح أنه لتحقيق ملامسة كاملة للحشرات الطائرة أو الزاحفة مع المبيد يجب أن يوجد عدد كبير من القطرات ، وهذا لا يتأتى إلا إذا كان الحجم أقل من ١٠٠ ميكرون فى القطر . والقطرات بقطر ١٠٠ ميكرون تسقط بمعدل سرعة تدريجى يصل إلى ٣٠ سم/ ثانية ، وتأخذ $\frac{١}{١٠}$ ثانية تسقط خلال ٣,٥ سم ، حتى تصل لهذه السرعة . وإذا كانت القطرات بقطر ٥٠ ميكروناً ، فإنها تسقط بسرعة تعادل $\frac{١}{٤}$ السرعة فى حالة ١٠٠ ميكرون .

وفى هذا المقام لا يمكن إغفال الدور الذى تلعبه المادة الحاملة للمبيد Carrier ، ففى حالة المبيدات الجهازية يجب أن يتم توزيع المبيد بتجانس تام على سطح الأوراق . ويكتفى هنا بوجود عدد قليل من القطرات على الأوراق ، بينما المبيدات الأخرى تتطلب تغطية كاملة بعدد كبير من القطرات على سطح الورقة حتى يحقق المبيد فعاليته ، وهذا لا يتم إلا فى حالة استخدام المبيدات غير المخففة ، مع التطبيق بآلات الحجم المتناهى فى الدقة «ULV» . ومن المتفق عليه أن وظيفة سائل التخفيف الأعظم (الماء) فى مكافحة الآفات الزراعية هى تحقيق كتلة وعزم يمكن سائل الرش من التوجه والسقوط

على السطح المراد معاملته ، ولو أن العزم المطلوب فى حالة الرش يمكن الحصول عليه بواسطة الهواء وليس الماء ، وهذا يتحقق باستخدام المراوح ذات القوة العالية التى تدفع الهواء فى اتجاه الهدف ، وهى تفيد فى تغطية الأشجار فى حالة الرش الأرضى .

وفى عام ١٩٧٧ وخلال الندوة العلمية عن تنظيم وتنسيق استخدام مبيدات الآفات التى عقدت بجامعة الإسكندرية بجمهورية مصر العربية بالتعاون بين الجامعة ، ووزارة الزراعة ، وجامعة كاليفورنيا ، ومنظمة الصحة العالمية «W.H.O» ومنظمة الزراعة والأغذية «F.A.O» ألقى الأستاذ الدكتور ويسلى ياتس «Wesley E. Yates» محاضرة عن « إمكانية تقليل الضرر الناجم عن المبيدات عن طريق تحسين طرق استخدام المبيدات » ، وتناول فيها أهم العوامل التى تؤثر على كفاءة التطبيق ، وهى معدل الاستخدام ، ونظام توزيع سائل الرش ، وتوزيع حجم القطرات ، وكذلك تناول الأخطار التى تسببها المبيدات لصحة المشتغلين بمكافحة الآفات أثناء تخزين المبيدات ، وأثناء النقل والتعبئة والخلط وتخفيف المركزات ، واستطرد فى سرد الاحتياطات الكفيلة بتقليل الضرر ، خاصة مع المبيدات الشديدة السمية ، وأشار إلى ما تم تطويره فى الولايات المتحدة من تعبئة المبيدات فى عبوات خاصة وبطريقة خاصة تحول دون تعرض المشتغلين بالمكافحة لأية أخطار . وعند القياس والتخفيف والخلط تعرض لما يعرف بالنظام المقفول «Closed system» ، وأشار إلى إمكانية استخدام تجهيزات خاصة من المبيدات ، بما يقلل من الضرر ، مثل المبيدات المجهزة على صورة كبسولات دقيقة «Micro encapsulated» . وتناول الباحث كذلك خطورة انتقال المبيد من مكان المعاملة إلى البيئات المحيطة نتيجة للانتشار بالرياح «Drift» ، وأشار إلى إمكانية تقليل ذلك بتطوير أجهزة التوزيع والتجزىء فى ماكينات الرش الأرضى أو الجوى وإضافة المواد التى تقلل الانتشار ، والتى تزيد من حجم الجزيئات ، ويطلق عليها «Thickning agents» ، أو المواد المقللة أو المانعة للانتشار «Antidrift agents» ، مع ضرورة حساب أثر الظروف الجوية السائدة وقت المعاملة ، خاصة الرياح والحرارة ، وحساب ما يعرف بنسبة الثبات «Stability ratio» ، وهى علاقة بين الحرارة والرياح وأثرها على الثبات أو الانتشار .

$$\text{نسبة الثبات} = \frac{\text{درجة الحرارة ف° على ارتفاع ٣٢ قدماً} - \text{درجة الحرارة ف° على ارتفاع ٨ أقدام}}{\text{متوسط سرعة الرياح بالميل/ ساعة على ارتفاع ١٦ قدماً}}$$

ولقد دونت النتائج التى تحصل عليها الباحث تحت الظروف الجوية المختلفة جدول (٥ — ٤)

ولقد حذر الباحث من استخدام المبيدات تحت ظروف جوية شديدة الثبات ، والتى ترتبط بدوامات حرارية من أسفل لأعلى .

وتجدر الإشارة إلى استخدام الأيروسولات ، نظراً لتعاظم استخدامها فى مكافحة الآفات المنزلية فى المنازل والمطاعم والمطارات وغيرها من الأماكن المأهولة بالسكان ، وهذا يستدعى أن تحتوى على مبيدات شديدة الأمان النسبى ، ومواد حاملة غازية أو إضافية قليلة التأثير الضار على الإنسان

جدول (٥ - ٤) : أثر الظروف الجوية على نسبة الثبات لتجهيزات المبيدات .

الظـــروف الجويـــة	نسبـــة الثبـــات
غير ثابتة	— ١,٧ إلى — ٠,١
متعادلة	— ٠,١ إلى ٠,١
ثابتـــة	٠,١ إلى ١,٢
شديدة الثبات	١,٢ إلى ٧,٠

والحيوان . ومن أهم خصائص الأيروسولات الصغر المتناهى فى حجم الحبيبات إذا قورنت بالرش العادى ، وهذا يتأثر بثلاثة عوامل : الأول اندفاع المبيد على صورة تيار دقيق جدًّا من خلال فتحة دقيقة جدًّا ، والثانى وجود سائل قليل اللزوجة جدًّا ، والثالث وصول السائل لدرجة الغليان بمجرد تعرضه للهواء . والمبيد قد يكون على حالة صلبة أو سائلة موجود فى مذيب عضوى مناسب داخل عبوات محكمة بمواصفات معينة بها غاز مضغوط تسمى « Propellants » وهى شديدة السمية جدًّا ، وتركيبها أيدروكربونات فلوروكلورونية ، مثل غاز الداى فلورودای كلوروميثان والغاز ١,١ ، ٢,١ داى كلوروتترافلوروايثان وهى تمتاز بقلة الرائحة ، وقلة السمية ، وعدم الاشتعال ، كما أنها مذيبات تفوق البيوتان القابل للاشتعال ، والذى يستخدم فى مستحضرات الرغويات . ومن أهم فلسفة استخدام الأيروسولات أن تظل جزيئات المبيد معلقة فى الحيز الذى أطلقت فيه وتسبب قتل الحشرات التى تمر خلالها ، وهذا يميزها عن المدخنات « Fumigants » ، والتى تنتشر بتجانس فى الحيز المغلق ، وتصل للحشرات الموجودة فيه حيثما كانت ، لذلك تستخدم الأيروسولات أو المدخنات « Smokes » فى الأماكن المفتوحة نسبيًّا ، بعكس المدخنات ، وهى غازات حقيقية لابد من استخدامها فى الأماكن المحكمة الغلق والأيروسولات تنتج قطرات ذات أقطار تتراوح من ١٠ إلى ٥٠ ميكروناً ، وهذه لايمكن تحقيقها إلا من خلال ماكينة بها جهاز توزيع دائرى ذو سرعات عالية جدًّا تحدث تياراً هوائيًّا شديدًا يعمل على تكسير الجزئيات لدرجة كبيرة . وهذا المدى من القطرات شديد الفعالية ضد الحشرات الطائرة . ولقد أجريت محاولات بإحدى كليات الزراعة فى جمهورية مصر العربية لاستخدام مولدات الدخان أو الأيروسولات الأرضية فى مكافحة بعض الآفات التى تصيب القطن ، وللأسف الشديد فشلت المحاولة لحدوث انتشار شديد — ولمسافة للأيروسول أو الدخان عن مكان المعاملة ، تسبب فى حالات تسمم خطيرة للإنسان والحيوان .

١٠ - أساسيات تدخين التربة **Soil fumigation**

(أ) مقدمـــة

من أهم الأسباب العديدة التى دعت المؤلفان لتناول هذا الموضوع هو التوسع الشديد فى اتجاه

معاملة التربة بالمدخنات ، خاصة غاز بروموور الميثايل فى الصوبات والمحميات البلاستيكية التى توسع انتشارها بصورة كبيرة فى السنوات الأخيرة فى مصر . ولقد لوحظ أن القائمين على عملية تدخين التربة يقومون بهذا العمل من منطلق فلسفة مكافحة الآفة ، دون النظر لأية اعتبارات أخرى ، خاصة التأثيرات الجانبية الضارة على التربة نفسها طبيعيًا وكيميائيا وبيولوجيًا . وقد يمتد هذا الضرر لسنوات عديدة من جراء الخطأ فى التطبيق . وتثير الملاحظات الحقلية عدم أخذ القائمين بهذا العمل لاعتبارات عديدة أثبتت الدراسات السابقة دورها الكبير فى تحديد كفاءة وسلوك المدخنات فى التربة الزراعية . ومن المؤكد كذلك أن نجاح مكافحة آفات التربة بهذه الطريقة يعتمد على العديد من الأساسيات مثل السمية الفعلية ضد الآفة المستهدفة ، وطريقة التطبيق والظروف المحيطة بمكان المعاملة ، وكذلك معدلات الانتشار والتدهور . ويمكن — وبسهولة — التنبؤ بما سوف يحدث للمدخن فى التربة عن طريق العديد من المعادلات الرياضية إذا توفرت معلومات كافية عن النشاط الحيوى والكيميائى للتربة محل الدراسة .

ومن المركبات التى استخدمت : ثانى كبريتوز الكربون ، والكلوروبكرين ، وبروموور الميثايل ، والإيثيلين ثانى البروميد ، ومركب ٢,١ داى برومو —٣ — كلوروبروبان ، وكذلك مركب ٣,١ داى كلوروبروبان . والأخير استخدم بدرجة تفوق المركبات الأخرى ، خاصة عندما خلط مع الداى كلوروبروبان . ومن أهم مايميز هذه المدخنات تطايرها العالى ، وقلة ذوبانها فى الماء . ولا يصلح العديد من المواد التى تتطاير كمدخنات للتربة .

(ب) بعض المعلومات الأساسية

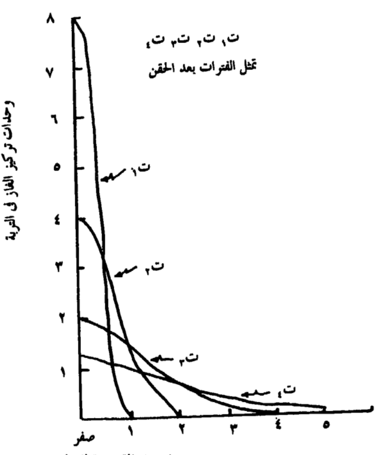
تضاف المدخنات للتربة بعدة أساليب ، منها : النقطة الموضعية الفردية(١) — الموضعية المتعددة(٢) والخط المفرد(٣) والمتعدد(٤) والمستوى المفرد(٥) علاوة على المعاملة الغازية تحت غطاء التربة(٦) على صورة محببات أو محاليل أو مستحلبات فى الماء . وتتأثر سلوكيات المدخنات بصفات التربة ، مثل : الحجم ، والشكل ، والظروف الجوية السائدة ، ونوع الآفة ، والتربة ، وطبيعة المدخن نفسه . وهذه ظروف معقدة ومتشابكة تحول دون وضع نظام موحد لجميع الحالات والظروف . ويمكن تصور أنه عند معاملة المدخن المسال موضعيًا فى تربة مسامية ، فإن تركيز الغاز سيتدرج من نقطة المعاملة فى ثلاثة اتجاهات . وفى حالة عدم وجود أية تأثيرات للجاذبية أو التوصيل يتوزع الغاز بنظام متماثل فى حلقات بيضاوية متتابعة .

ويحدث تحرك للغازات فى التربة فى البداية عن طريق الانتشار ، وليس عن طريق الانسياب . ويتأثر معدل البخر والتطاير لأى مدخن بمعدل تطايره الأصلى ، ودرجة الحرارة ، ودرجة تخفيفه بالمواد الأخرى ، وعوائق التربة الأخرى التى تتسبب عن التربة نفسها . ويحدث الانتشار فى البداية من نقطة المعاملة خلال فراغات التربة ، وبعد ذلك يحدث ذوبان للمركب فى ماء التربة . والتوزيع بين هواء وماء التربة يخضع لقانون هنرى ، حيث تكون نسبة التوزيع بين هذين الوسطين ثابتة تحت

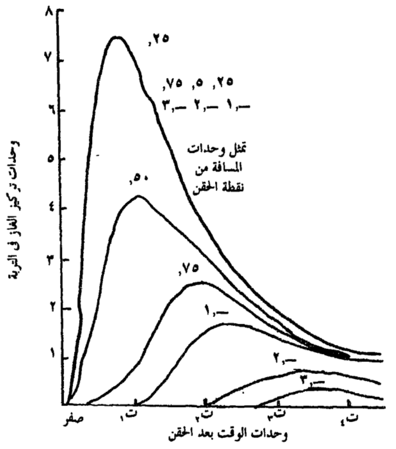
ظروف معينة .

وقد يحدث ادمصاص للمدخن على حبيبات التربة ، خاصة المعادن ، والمواد العضوية . وقد يحدث تحلل وانهيار للمدخن نفسه . ويتأثر معدل الانتشار خلال التربة بالوزن الجزيئى ، ودرجة الحرارة ، ووجود الغازات المنتشرة الأخرى ، ودرجة استمزارية تواجد فراغات التربة الهوائية ، وتوزيع الغاز بين الهواء والماء والمكونات الصلبة للتربة . وكل هذه العوامل تتأثر لحد كبير بدرجة حرارة ورطوبة التربة وغيرها . ومعدل انتشار المدخن خلال الماء لا يقارن بالانتشار خلال الهواء . وعندما تقل الفراغات الهوائية فى التربة يقل الانتشار لحد كبير جدًا .

ويتضح من هذه العلاقات أهمية تأثير الجرعة فى تحديد معدل قتل الآفة . و يفضل أن تتعرض الآفة لتركيزات منخفضة لمدة طويلة ، حيث تكون هناك فرصة كبيرة لقيام الآفة بتكسير الغاز ، ومن ثم لا تتأثر . ونفس الشىء إذا تعرضت لتركيزات عالية خلال مدة قصيرة ، حيث لا يحدث الامتصاص بدرجة كافية للقتل ، وتكون النتيجة فشل الحالتين . وكلما زادت المسافة من نقطة المعاملة قل التركيز ، ومن ثم تكون هناك مواضع لا يؤثر الغاز عندها على الآفة شكلى (٥ـ٢ ، ٥ـ٣) .



شكل (٥ - ٢) : العلاقة بين المسافة من الحقن وتركيز الغاز فى التربة .



شكل (٥ - ٣) : العلاقة بين تركيز المدخن فى التربة وفترة ما بعد الحقن .

(جـ) السمية الأساسية للمدخنات فى التربة

تؤثر السمية الأساسية للمدخن وارتباطها بالجرعة المستخدمة بدرجة كبيرة على مدى نجاح عملية مكافحة الآفة المستهدفة . والجدول (٥ــ٥) يوضح السمية النسبية لبعض مدخنات التربة ضد مجموعات الآفات التى تسكنها ، ومنها يتضح أن ثانى كبريتور الكربون أقل سمية ، بينما الكلوروبكرين والميثايل بروميد أكثرها سمية . والاختلاف بين استجابة الكائنات الحية المختلفة للكيميائيات معروف ومؤكد . ويتبين من هذا الجدول كذلك شدة سمية الإيثيلين داى بروميد ، ومركب ١و٣ داى كلوروبكرين ، وكذلك ١ و٢ ــ داى برومو ــ ٣ ــ كلوروبروبان على النيماتودا ، ولكنها قليلة السمية على الفطريات . وهناك احتمال أن مكافحة النيماتودا تساهم فى مكافحة الفطريات . وتختلف السمية بين كائنات المجموعة الواحدة مع المركب الواحد جدول (٥ــ٥) ، كما أن طور الآفة له علاقة كبيرة بالأثر السام للمدخن . وهذا قد يستدعى استخدام تركيزات متباينة للأطوار المختلفة لنفس الآفة . كما تتأثر السمية بدرجة الحرارة والرطوبة . وهناك العديد من الحالات التى تتحسن فيها سمية وفعالية المركب عند ارتفاع درجة الحرارة . وارتفاع الرطوبة يزيد من كفاءة المدخنات ضد النيماتودا والفطريات . وكل هذه المعلومات الأساسية لابد من الإلمام بها قبل إجراء عمليات تدخين التربة .

جدول (٥ — ٥) : وحدات المواصفات اللازمة لمكافحة الآفات الموضحة

المادة الكيميائية	النيماتودا	الفطريات	البذور	حشرات التربة
ثانى كبريتور الكربون	أكثر من ١٠٠	أكثر من ٢٠٠	أكثر من ٢٠٠	أكثر من ١٠٠
كلوروبكرين	١٢	٢٥	٥٠	١٠
ميثايل بروميد	١٥	٤٠	٢٥	١٠
او ٢ داى بروموميثان	٢	أكثر من ٢٠٠	١٠٠	٥
او ٣ داى كلوروبروبين	٨	١٠٠	٧٥	١٥
او ٢ داى برومو — ٣ —				
كلوروبروبان	١	١٥٠	أكثر من ٢٠٠	١٥

(د) طرق التطبيق والظروف المحيطة

تستخدم المدخنات على صورة سائلة بطريقة موضعية ، أو بالحقن فى التربة ، أو كغازات تحت أغطية التربة . ومن أكثر الطرق شيوعاً معاملة الأماكن المحكمة الغلق Sealed(١) ، وهذه تعتمد على التوزيع المتجانس للغاز ، ومن ثم يكون القتل متساويًا فى الحيز المقفل . وتعتمد نتيجة التدخين على نوع المدخن ، والآفة، والتربة ، والظروف البيئية ، وتفيد فى حالة الميثيل بروميد تحت الشمعات غير المنفذة للغاز وهناك المعاملة فى الأماكن غير المحكمة الغلق(٢) ، أو فى الأرض المغطاة ، ولكن بها فتحات محدودة عند السطح . وهذه تفيد فى حالة عمل فتحات متجاورة فى الغطاء المشمع ، على أساس أن انتشار الغاز يحدث له تداخل بين الفتحات المتجاورة ، ومن ثم تتم المعاملة المتعددة الموضعية ، المعاملة الفردية عن طريق حقن التربة غير المغطاة(٣) . ولقد ثبت أن مكافحة الآفات بهذه الطريقة يكون ضعيفاً بالقرب من سطح التربة كلما زاد عمق الحقن ، المعاملة الفردية بالحقن فى الصوبات الزجاجية(٤) ، وفى الحقول ، والأماكن المكشوفة بدون غطاء ، وتفيد هذه الطريقة فى حالة الأشجار ، ونباتات الزينة ، ومكافحة مستعمرات النمل ، الحقن الموضعى المتعدد فى الحقول والأماكن المكشوفة بدون غطاء(٥) . وتفيد فى مكافحة الحشائش ، وتحقق هذه الطريقة مكافحة متجانسة للآفات فى الاتجاه الأفقى وخلال عمق معين من التربة . وكلما زاد تركيز المدخن ، زادت الكفاءة على الأعماق الكبيرة ، وتكون المكافحة ضعيفة عند سطح التربة ، معاملة الخطوط والتربة بدون غطاء(٦) ، وتفيد كثيراً فى مكافحة النيماتودا والفطريات التى تهاجم المحاصيل . وتوضع المدخنات فى خطوط متوازية على عمق واحد . وعند حدوث الانتشار لا تحدث تداخلات بين الخطوط . أما فى الحالة الثانية Broad cast ، فتكون الخطوط متقاربة بما يسمح بحدوث التداخلات فى التأثير الحيوى ، وتجرى نفس الطريقة السابقة مع التغطية الجزئية للتربة(٧) ، وتتحقق مكافحة فعالة

على سطح التربة تحت الغطاء ، بعكس ما يحدث فى الفراغات الداخلية . وتمتد المكافحة لأعماق مختلفة من التربة ، ولكن احتمال تجدد الإصابة يظل كبيراً من طبقة تحت التربة ، أو الفراغات الداخلية ، أو المناطق التى لم يصل إليها المدخن ، التدخين الشامل تحت الأغطية[٨] ، وهو يعطى كفاءة عالية ، بالمقارنة عند عدم استعمال الأغطية . والتغطية فى غاية الأهمية ، خاصة مع المدخنات العالية التطاير مثل الميثايل بروميد وثانى كبريتور الكربون وكذلك مع المدخنات قللية البخر مثل الكلوروبكرين .

ولقد أدى تطوير عملية التدخين تحت الأغطية إلى التوسع الكبير فى إستخدام الميثايل بروميد لمكافحة الحشائش ومعظم الآفات فى الصوبات ومراقد البذور الخارجية والأكاروسات التى تصيب الفراولة . وتعتمد الطريقة على السماح لميثايل البروميد السائل بالتطاير تحت المشمعات البلاستيكية المثبتة على الأرض ، فيما عدا حواف الغطاء التى تكون مدفونة فى التربة . ويحدث الانتشار والتوزيع من نقطة إدخال الغاز ، وبسرعة ، وبالتتابع ، ومن ثم يكون تركيز الغاز عاليًا عند نقطة المعاملة ، ويقل التركيز بعد ذلك ، وتقل المكافحة بزيادة العمق . وبعد ذلك تم تطوير ما يعرف بطريقة الغاز الساخن لحل هذه المشكلة ، حيث أمكن تحقيق التوزيع السريع والمتجانس للمدخن تحت الغطاء . ويجرى الآن حقن مستحضرات سائلة تحتوى على الميثايل بروميد فى خطوط متوازية على عمق ٦ ــ ٨ بوصة ، وفى بعض الأماكن ١٢ ــ ٢٤ بوصة قبل التغطية مباشرة . وفى جميع الحالات يرفع الغطاء بعد ٤ ــ ٤٨ ساعة من المعاملة . وكلما زاد تركيز المدخن ، امتدت الفعالية لأعماق أكبر .

(هـ) الخواص الطبيعية والكيميائية لمدخنات التربة

معدل تبخير المدخن المسال يرتبط مباشرة بالضغط البخارى ، ومن ثم يقل بالتخفيف بالمذيبات أو الادمصاص على المواد العضوية . ويتوقف معدل الانتشار على معامل الانتشار خلال الهواء وتوزيع المدخن بين الهواء والماء والمواد الصلبة فى التربة . ولقد أوضحت الدراسات مع المدخنات الثابتة انخفاض الكفاءة ضد الآفات بزيادة معامل الانتشار . وفى حالة المدخنات غير الثابتة يكون هناك معامل انتشار أمثل لتحقيق مكافحة ناجحة للآفات .

(و) الظروف البيئية وعلاقتها بكفاءة المدخنات

١ ــ الفراغات الهوائية الموجودة فى التربة : يقل معدل الانتشار للمدخن كلما قلت الفراغات الهوائية الموجودة فى التربة ، حيث يرتبط ذلك بحدوث تدرج فى التركيزات العالية . ويتوقف الانتشار على معدلات ادمصاص الغاز على السطوح السائلة أو الصلبة . ويزيد الادمصاص كلما قلت الفراغات الهوائية ، كما فى حالة الكلوروبكرين ، والإثيلين داى بروميد . وكلما نقصت الفراغات ، زاد تركيز المدخن ، بالتالى زاد التأثير على الآفات المستهدفة . لذلك يفضل تقليل هذه الفراغات فى التربة عن طريق الحرث والترحيف الجيد .

٢ ــ رطوبة التربة : ثبت أن زيادة رطوبة التربة من أحسن الوسائل لتقليل معدل الانتشار ، وهذا يؤثر بالتالى على كفاءة المدخن ضد الآفة المستهدفة . وكلما قل معدل الانتشار ، زادت الفعالية . والعكس يمكن حدوثه إذا كان معدل انهيار المدخن كبيرًا . وبوجه عام .. تزداد الفعالية بزيادة الرطوبة ، حتى أصبح من الشائع تبليل التربة قبل إجراء عملية التدخين بالميثايل بروميد ، ولكن يجب ألا تشبع التربة بالماء (الأرض الغدقة) ، حيث تقل الفاعلية .

٣ ــ قوام التربة : أمكن تحقيق انتشار جيد ومكافحة ناجحة ضد الآفات عند تدخين التربة الدقيقة ذات طبقة تحت التربة المسامية ، وتبليل السطح ، وذلك مع المدخنات البطيئة البخر . أما فى حالة الميثايل بروميد السريع البخر ، والذى يستخدم تحت الأغطية ، فإن طبقة تحت التربة المسامية لا تمثل أهمية كبيرة فى تحديد الفاعلية ضد الآفات .

٤ ــ المحتوى من المادة العضوية : تعتبر المحتويات العضوية مسئولة عن الادمصاص والانهيار للمدخنات فى التربة . وتقل كفاءة المدخنات ضد الآفات المستهدفة فى الأرض الغنية ، أو المضافة إليها المواد العضوية والسماد البلدى . ولا تتأثر المدخنات المختلفة بنفس الدرجة ، نتيجة لتواجد المخلفات النباتية . ويمكن زيادة كفاءة المدخنات ضد الآفات فى الأراضى الغنية بالمواد العضوية عن طريق استخدام معدلات عالية من المدخنات ، ومعاملتها فى أماكن متقاربة . ويمكن كذلك الحقن على مستويين .

٥ ــ الحرارة : يؤدى التغيير فى حرارة التربة إلى التأثير على الانتشار ومكافحة الآفات بالمدخنات . ومن المعلوم أن السمية الأساسية للمدخن تزداد بارتفاع الحرارة . وفى الجانب المقابل يزداد معدل الانتشار والانهيار بارتفاع الحرارة ، ولكن يقل معدل الادمصاص بواسطة مياه التربة والمواد الصلبة الموجودة . ويهمنا فى هذا المقام علاقة درجة الحرارة بالسمية الأصلية للمدخن . وعلى سبيل المثال .. تقل كفاءة الإيثيلين داى بروميد ضد نيماتودا تعقد الجذور بنقص درجة الحرارة ، بينما لا تتأثر سمية مركب ١و٣ ــ داى كلوروبكرين . وتقل كفاءة الميثايل بروميد والكلوروبكرين على درجات الحرارة المنخفضة ، وهذا قد يرجع إلى نقص السمية الأساسية ، ومن ثم يتطلب الحصول على كفاءة عالية استمرار المعاملة تحت الأغطية لمدة طويلة .

وخلاصة القول إنه يجب أخذ جميع العوامل السائدة فى منطقة معاملة التربة بالمدخنات ، حتى يمكن اختيار المدخن المناسب فى الصورة المناسبة ليستخدم بالتركيز المناسب فى الوقت المناسب ضد الآفة المناسبة فى الأرض المناسبة ذات الظروف المعروفة جيدًا ، مع اتخاذ جميع الاحتياطات ، بناء على المعلومات المتوفرة عن المدخن ، والتربة ، والظروف البيئية السائدة .

الفصـــل الســـادس

بعـض جوانـب الـرش الجـوى
ووسائل إحكام ومتابعة التطبيق

أولاً : مقدمة

ثانياً : اقتصاديات ومتطلبات الرش الجوى

ثالثاً : طبيعة الرش

رابعاً : الخواص الطبيعية لمخلفات الرش بالـ ULV على الأهداف الحيوية

خامساً : التعليمات التنفيذية للرش بالطائرات فى مصر

بعض جوانب الرش الجوى
ووسائل إحكام ومتابعة التطبيق

أولاً : مقدمة

تستخدم الطائرات فى أنشطة كثيرة تتعلق بالإنتاج الزراعى ، مثل : البدار ، والتسميد ، والتصوير الجوى للحاصلات ، وتصنيف التربة ، ومكافحة الآفات بالرش الجوى Areial spraying ، وفيه تستخدم الطائرات ذات الأجنحة الثابتة أو المتحركة فى الهليكوبتر المزودة بأجهزة التوزيع الدقيقة التى تعطى قطرات ذات حجوم ٣٠ ميكروناً فى المتوسط ، لأنها لو قلت عن ذلك ، لَفُقِدَ المبيد بالتبخير والتطاير ، أو انتثر بالرياح بعيداً عن السطح المستهدف تغطيته . وهناك العديد من العوامل التى تتحكم فى نجاح الرش الجوى ، مثل : الصورة المجهز عليها المبيد ، ونوع أجهزة التوزيع ، وارتفاع الطائرة أثناء الرش ، والظروف الجوية السائدة ، وطبيعة السطح المعامل ، والعوائق ، وغير ذلك من العوامل . والرش الجوى الشائع فى مصر والعديد من دول العالم هو المعروف بالرش التقليدى «Conventional Aerial Spraying» ، حيث يذاب المبيد فى قليل من الماء (٥ ــ ١٠ لتراً) . وقد يستخدم مستحضر مجهز بطريقة خاصة للاستخدام بدون تخفيف بالماء ، ويطلق عليه الرش المتناهى فى الدقة بدون ماء «Waterless Ultra Low Volume» ، تمييزاً له عن النوع السابق الذى قد يطلق عليه كذلك الرش المتناهى فى الدقة «ULV» . وفى جميع الحالات تكون كمية المبيد ثابتة لا تتغير ، وإنما الاختلاف ينحصر فى حجم محلول الرش . وللرش الجوى العديد من المميزات ، مثل سرعة التطبيق ، وسهولته واقتصاديته وتحقيق التغطية والتوزيع الملائمين بما يحقق مكافحة ناجحة ضد الآفات ، ومن المؤسف القول إن هذه الطريقة تواجه بصعوبات كثيرة تحت الظروف المصرية ، حيث الملكيات الصغيرة المتناثرة والمتباعدة ، ووجود العوائق المتعددة من أشجار وأعمدة الكهرباء والتليفونات وأسلاك الكهرباء ذات الضغط العالى ، والتى تكون سبباً فى فشل عمليات المكافحة فى أغلب الأحوال ، ونظراً لاستحالة الاستغناء عن الرش الجوى فى مصر وحتى يوجد البديل الأرضى المناسب لابد من تطوير نظام الزراعة بما يتيح زراعة المحصول الواحد فى

مساحات واسعة متجمعة ، علاوة على ضرورة تعميم أساليب الميكنة الزراعية الحديثة بالإضافة إلى اختيار أنسب نماذج الطائرات وبشابير التوزيع ونظم المعايرة الدقيقة للطائرات واستخدام أنسب الطرق لتقييم كفاءة الرش الجوى عن طريق تقدير مدى تجانس توزيع القطرات على الأسطح المعاملة .

فى السنوات الأخيرة زاد اهتمام المشتغلين بمكافحة الآفات بطريقة الرش المتناهى فى الدقة فى الأغراض الزراعية خاصة فى حالات استخدام المبيدات من الجو فى المساحات الشاسعة . والاصطلاح «ULV» مقصود به استخدام حجوم أقل من عشرة لتر من محلول الرش للهكتار (٢,٤٧ فدان) أى من ٥ ــ أقل من واحد لتر/ فدان . ولو أنه من المستحسن إطلاق الاصطلاح بالرش بدون ماء Waterless أو الرش المركز Concentrate بدلاً من الـ ULV . والاهتمام بهذه الطريقة يتمثل فقط فى الناحية الاقتصادية نتيجة استخدام جرعة قليلة ولكن لسرعة اتمام عملية الرش . وعلى سبيل المثال يمكن رش مبيد مجهز بمعدل ٣ لتر للهكتار فى ٥٠ متر عرض مجر الرش بكفاءة ٣٠٠ ــ ٥٠٠ هكتار فى الساعة مما يؤدى لاستخدام نصف عدد الطائرات اللازمة فى الرش التقليدى الذى يستخدم فيه ٢٥ لتر أو أكثر للهكتار فيما يعرف بالرش بالحجم القليل الجوى Low Volume aerial Spraying . وهذه المميزات خلقت اهتماماً تجاريا كبيرا بطريقة الـ ULV ويعتقد أنها ستكون طريقة المستقبل خاصة عند انتشار التجمعات الزراعية الكبيرة .

تاريخ تطور استخدام هذه الطريقة — History of Development

لقد بدأ استخدام الـ «ULV» فى مكافحة الجراد الرحال التى تمثل مشكلة فى غاية التعقيد لانتشاره فى المساحات الشاسعة وصعوبة وسائل الاتصال ، مما استدعى تغيير طريقة الرش التقليدى لأن تجمعات الجراد تتحرك بسرعة كبيرة ولا تستقر طويلاً فى مكان واحد مما يستدعى استخدام الكمية المناسبة من المادة السامة وفى التوقيت المناسب وخلال فترة قصيرة محددة . وبعد أن حلت الصورة السائلة للمبيدات محل الصورة الصلبة الأقل سمية كان من الضرورى أن يتجه التفكير نحو زيادة تركيز وكمية المادة النقية فى محلول الرش . وإزاء هذه الحاجة وجد علماء تجهيز المبيدات أنه من الضرورى تجهيز صور قليلة التطاير جدا أو عديمة التطاير للحصول على استقرار مناسب للقطرات . وأظهرت الدراسات الحقلية والنظرية أن القطرات ذات الحجم الصغير تزيد من فعالية المبيد . وللتغلب على نقص الفعالية مع كبر القطرات استحدثت البشابير الدائرية Rotary atomizers التى أعطت قطرات نموذجية نظراً لملاءمتها لرش الكميات الصغيرة جدا من المادة بإعطاء حجم قطرات صغيرة جدا دون أى متاعب من سد أجهزة الرش والتوزيع ، كما لا تحتاج لضغط شديد كما فى حالة الرش التقليدى . وفى سنة ١٩٥٧ جهزت ولأول مرة الطائرات بالبشابير الدائرية لرش الديازينون ٨٦٪ مادة فعالة بمعدل أقل من ١ لتر للهكتار ضد الجراد الرحال الطائر أو المستقر .

ولقد تطور استخدام أجهزة الرش الأرضى لمكافحة الجراد الصحراوى بمعدل ٣٥٠ ملليلتر من

محلول الرش لكل هكتار . وفى نهاية ١٩٥٧ تم تطوير أجهزة رش أرضى بالـ ULV ذات فعالية شديدة واستخدمت فى شرق أفريقيا على نطاق واسع . ولعدة سنوات استمر استخدام الـ ULV أساساً للجراد الصحراوى وبعد ذلك تطورت الطائرات وجهزت للحصول على توزيع قطرات مناسبة متقاربة الجزئيات وكذا التحكم فى معدل السريان . وابتداء من عام ١٩٦٤/١٩٦٥ بدأت معرفة الإمكانيات الهائلة لاستخدام الـ ULV بدون ماء أو مع الماء . والآن توجد تجهيزات خاصة للـ ULV من أهم مميزاتها قلة التطاير والتركيز العالى وقلة الأثر الضار والقدرة الكبيرة على الخلط .

ثانياً : اقتصاديات ومتطلبات الرش الجوى

اقتصاديات عملية الرش الجوى

١ ـــ توفير آلات الرش الأرضية والقوى البشرية اللازمة للتشغيل .
٢ـــ سرعة القضاء على الآفة قبل انتشارها وتفاقم أضرارها .
٣ ـــ إحكام الرقابة على عملية خلط المبيدات بالطريقة السليمة وبالنسب المقررة .
٤ ـــ ضمان وصول الجرعات الموصى بها إلى المساحات الزراعية .
٥ ـــ توزيع المبيد بانتظام على الأسطح المعاملة .
٦ ـــ إمكان رش المساحات المروية والتى يتعذر رشها بالوسائل الأرضية .
٧ ـــ تلافى تكسير النباتات أثناء الرش الأرضى .
٨ ـــ توفير كثير من العملات الصعبة .

ويتضح من جدولى (٦ – ١ ، ٦ – ٢) مدى كفاءة استخدام الطائرات مقارنة بالوسائل الأرضية (النحاس ١٩٧٥) .

جدول (٦ ١) : مدى كفاءة استخدام الطائرات مقارنة بالوسائل الارضية

المساحة المعالجة بالفدان/ يوم	الطائرات: عدد الطائرات	الطائرات: عدد العمال	الآلات الأرضية: عدد الموتورات	الآلات الأرضية: عدد العمال	الوفرة فى عدد العمال (٪)
٦٥٠	طائرة صغيرة	(٥)	٨٠	٩٥٠	٩٩,٥
١٥٠٠	طائرة كبيرة		١٨٥	٢٢٥٠	٩٩,٨

النحاس (١٩٧٥)

جدول (٦ – ٢) : مقارنة بين كفاءة عمل آلات الرش الأرضى المختلفة مقارنة بطائرات الرش الجوى

نوع الآلة	معدل التشغيل اليومى (٨ ساعات)	عدد العمال	عرض الرش (متر)	كمية المحلول اللازمة للفدان (لتر)	عدد مرات تعبئة خزان محلول المبيد لرش الفدان	مدة تجهيز المحلول اللازم للفدان	المدة اللازمة لتعبئة خزان المبيد	المدة اللازمة لرش الفدان	كفاءة الرش
رشاشة ذات ٦ بشابير	١,٥ فدان	٢,٢	٣,٢٠	٢٠٠	١٦	٦ دقائق	٤ دقائق	١٠ دقائق	محلول الرش لا يصل للأوراق الوسطى والسفلية
موتور ظهر	ـ,٥ فدان	٢,٢	٣,٣٠	٢٠٠	١٦	٦ دقائق	٢ دقيقة	٤٢ دقيقة	محلول الرش على هيئة ضباب
موتور أرضى	ـ,٨ فدان	١٢	٤,٤٠	٦٠٠	١	٣ــ٤ دقيقة	٧ دقيقة	٥٢ دقيقة	حجم محلول الرش كبير
طائرة صغيرة	ـ,٦٠٠ فدان	٥	٢٥ــ٣٠	١٠	$\frac{١}{٥٠}$	خزان الطائرة يسع ٥٠٠ لتر تكفى ٥٠ فدان تحضر وتعبأ فى ٣ــ٤ دقائق		٢٨ ثانية	محلول الرش منتظم ويصل إلى جميع أجزاء النبات
طائرة كبيرة	ـ,١٥٠٠فدان	٥	٤٠	١٠	$\frac{١}{١٣٥}$	خزان الطائرة يسع ١٣٥٠ لتر تكفى لرش ١٣٥ فدان تحضر وتعبأ فى ٦ــ٧ دقائق		١٤ ثانية	محلول الرش منتظم ويصل إلى جميع أجزاء النبات

النحاس (١٩٧٥)

اختيار الطائرات للرش الجوى

يجب مراعاة الآتى عند اختيار الطائرات التى تستخدم فى أعمال الرش الجوى :

١ ـ دراسة الطبيعة الطبوغرافية للمناطق التى ستعمل فيها الطائرات وكذا توزيع ونوعية المحاصيل الزراعية المراد رشها وقد وجد أن أنسب الطائرات للظروف المصرية هى تلك التى تتمتع بقدرة كبيرة على المناورة مثل الأنواع الصغيرة والمتوسطة الحجم نظراً لكثرة وجود العوائق .

٢ ـ دراسة الطبيعة المناخية حيث تفيد هذه الدراسة فى اختيار محركات الطائرات التى تناسب طبيعة المناخ خاصة فى المناطق الحارة .

٣ ـ السرعة المطلوبة أثناء الرش تتراوح عادة بين ٩٠ ـ ١٦٠ كيلو متر/ساعة وتفضل السرعات المتوسطة والمنخفضة لضمان انتشار المبيد بالاتساع المطلوب لعرض مجر الرش ، سهولة الاقلاع والهبوط فى مسافات قصيرة بحيث لا تحتاج إلى مهبط كبير إضافة إلى ضمان رش المبيد بالكفاءة والجرعة المطلوبة .

٤ ـ أن تكون أجهزة القيادة والمحرك وتصميم الطائرة ذات كفاءة عالية حتى تعطى أداءً عالياً مع سهولة المناورة

٥ ـ أن يكون تصميم الجناح من النوع المنخفض حتى لا يضطر الطيار إلى الطيران على ارتفاع أكثر انخفاضاً .

٦ ـ أن يكون تصميم المحرك من النوع الذى يسهل صيانته كما يجب أن يكون تصميم هيكل الطائرة من نوع يوفر الحماية للطيار

٧ ـ أن يكون خزان المبيد ذا سعة كبيرة لا تقل عن ٥٠٠ لتر من محلول المبيد حتى تكون الطائرة ذات كفاءة عالية لرش مساحات كبيرة فى طلعة واحدة .

أهم العناصر المطلوبة للرش الجوى

إضافة إلى طائرات الرش الجوى يلزم أن تتوفر بعض المتطلبات الأساسية ضماناً لنجاح الرش الجوى منها :ـ

١ ـ توفير الممرات الصالحة لصعود وهبوط الطائرات ويتوقف ذلك على نوع الطائرة المستخدمة ومنطقة العمل . وقد أظهرت الدراسات أن الطائرات الصغيرة مثل الجافرون تحتاج إلى مهابط لاتبعد عن بعضها بأكثر من ٢٠ كيلو متر وتكون أبعاد كل مهبط حوال ٥٠٠متر طول × ٥٠ متر عرض خالية من العوائق . أما بالنسبة للطائرات الكبيرة

مثل البلاتوس والأنتينوف فيجب أن لا تبعد المهابط عن بعضها بأكثر من ٥٠ كيلو متر .

٢ ــ توفير الفرق الأرضية المدربة والمخصصة لتموين الطائرات بالوقود والمبيدات وكذا عمال تثبيت الأعلام .

٣ ــ تزويد المهابط بالصهاريج ووحدات الضخ لتموين الطائرات وكذا توفر قطع الغيار اللازمة للطائرات ، مع وجود إمدادات كافية من الوقود والزيوت والمبيدات وآلات إطفاء حريق ومواد إسعاف أولية وملابس خاصة للعاملين وأقنعة للوقاية من أخطار التسمم بالمبيدات .

علاقة مساحة الأرض المعاملة بطراز الطائرة

يرتبط طراز الطائرة المستخدمة ارتباطًا وثيقاً بتكلفة واقتصاديات العمل ، فقد وجد أن أنسب الطائرات التى تستخدم فى رش حقول القطن فى مصر هى الطائرات الصغيرة والمتوسطة الحجم نظراً لأن التجميعات القطنية تتراوح ما بين ١٥ ــ ٢٥ فدان بالوجه البحرى ، ٢٥ ــ ٥٠ فدان بالوجه القبلى . وهذه تحتاج إلى طائرات صغيرة خفيفة الحركة ذات قدرة على المناورة خاصة فى وجود العوائق المنتشرة فى الريف المصرى .ومن أمثلة هذه الطائرات التى تصلح لتحقيق هذا الغرض الجافرون والشميلاك وهى من الأنواع الخفيفة الثابتة الجناح . أما بالنسبة للمساحات الأكثر اتساعاً فقد وجد أن أنسب الطائرات وأقلها تكلفة هى الطائرات الأكبر فى الحجم مثل الجرومان والبلاتوس والأنتينوف حيث إن إنتاجها اليومى حوالى ٣٥٠٠ فدان فى السودان ، بينما وصل متوسط تشغيلها اليومى تحت ظروفنا المحلية حوالى ١٣٠٠ ــ ١٩٠٠ فدان .ولم يصل أعلى تشغيل لهذا النوع فى مصر لأكثر من ٣٠٠٠ فدان فى الوجه القبلى خاصة فى التجميعات القطنية الكبيرة (حوالى ٥٠٠ فدان) .

وعمومًا .. يتوقف نوع الطائرة المستخدمة على طبيعة المنطقة ومدى اتساع التجميعات ومدى انتشار العوائق إضافة إلى مستوى الإصابة بالآفة على المحصول .

مميزات الرش المتناهى الدقة بدون ماء

أمكن استنباط جهاز يقوم برش المبيدات المركزة النسائلة الخالية من الماء مع تعديل فى منهج الرش نفسه حيث ابتكر جهاز الميكرونير Micronair Spinning cage والذى يقوم بتجزئة المبيدات المركزة إلى قطيرات ذات أحجام دقيقة للغاية (٥٠ ــ ١٥٠ ميكرون) من خلال تجزئتها بفعل القوة المركزية الطاردة والتى تتولد مع دوران الجهاز بسرعة هائلة . ويهيىء هذا النظام السيطرة على حجم قطيرات الرش عنها فى حالة البشابير . وفيما يلى أهم الأسباب التى دعت للتفكير فى تطوير الرش إلى استعمال المبيدات المركزة دون تخفيف بالماء :

١ ــ لايعتبر الماء حاملًا جيداًللمبيدات وذلك لأن كثير من المبيدات لاتذوب فى الماء ، كما أن سطح الهدف المرشوش سواء كان طبقة جليد الحشرة أو النبات غير منفذة فى العادة للماء ، مما يصعب من وصول المادة الفعالة إلى الهدف المطلوب . كما أن القطيرات الصغيرة الحجم تتبخر بسرعة وهى فى طريقها من جهاز الرش إلى الهدف مما يجعلها أصغر حجماً وأخف وزنا فتحملها الرياح بعيداً عن هدفها حيث أثبتت التجارب أن ٨٠٪ من حجم القطيرات يمكن أن يفقد بالتبخر قبل أن تصل القطيرات إلى الهدف .

٢ ــ هناك كثير من الفوائد التى يمكن الحصول عليها نتيجة التخلص من الماء مثل سهولة نقل المبيدات فقط دون الكميات الهائلة من الماء اللازم للتخفيف ــ إضافة إلى توفير الوقت اللازم للرش إلى أكبر حد ممكن ، إمكانية استعمال مواد أخرى حاملة غير قابلة للتطاير بدلاً من الماء ، والتى تمكن من إنتاج قطيرات صغيرة ذات أحجام ثابتة . علاوة على ذلك فإن استعمال المستحضرات الزيتية تمكن المبيد من اختراق الطبقة السطحية للحشرة أو النبات .

٣ ــ يحقق الرش بجهاز الميكرونير دقة فائقة فى توزيع المبيد . بحيث يمكن التحكم فى حجم قطيرات المبيد وسرعة دفعها أثناء الطيران . كما أن كمية المبيد التى تسقط على السطح المستهدف تفوق عدة مرات الكمية التى تقع على السطح بطريقة الرش العادى .

٤ ــ يتم الرش بسهولة فى حالة المساحات الكبيرة المجمعة حيث قد يمتد الشوط الواحد إلى ١٠ كيلومترات .

٥ ــ نسبة التبخير بالنسبة للمبيدات المركزة معدومة تقريباً لخلوها من المياه ولأن مذيباتها ذات درجة غليان مرتفعة .

٦ ــ انخفاض تكاليف رش الفدان وذلك لانخفاض عدد الطائرات العاملة ومايترتب على ذلك من خفض للتكاليف ــ إضافة إلى الاقتصاد فى عدد المهابط حيث إن الطائرة المجهزة للرش بالحجم المتناهى فى الصغر تعمل فى دائرة نصف قطرها بين ٢٥ ــ ٥٠ كيلومتراً فى حين أنها عند قيامها بالرش بطريقة البشابير تعمل فى دائرة نصف قطرها لا يزيد عن ١٠ كيلومتر .

ثالثاً : طبيعة الرش — The physics of spraying

فى جميع انواع الرش نجد أن مادة الرش يجب أن تمر من نقطة الانطلاق Emission خلال الهواء وبعد ذلك تستقر على الهدف ومن المعروف أنه خلال مرور قطرات الرش فى الهواء تحدث متاعب من التبخير Evaporation والدوامات الانتشارية Drift turbulance وكذا تأثير الحرارة على مادة الرش . وهذا كله يؤدى إلى فقد المادة . ولو كان فى الإمكان أن تصل لكل حشرة فى مساحة ١٠ هتكار جرعة واحدة مميتة فقط لأمكن قتل جميع الحشرات ب ٥٠ ملليمتر من المبيد . ولأن ذلك غير ممكناً

اتجه التفكير وجهة أخرى . ففى الرش التقليدى نجد أن الوقت الذى تظل فيه القطرات فى الهواء يمكن تقليله بتعديل وضع نقطة الخروج . وعلى سبيل المثال تكون البشابير قريبة ما أمكن من سطح النبات المراد رشه ، ونفس الحال فى حالة الطائرات حيث تثبت حوامل البشابير بحيث يكون الانسياب والطيران قريباً جدا من قمة النباتات بقدر الإمكان . ومن ثم تستخدم قطرات كبيرة الحجم حتى تسقط بسرعة وتتجه فى الاتجاه الرأسى خلال الهواء . ولابد أن يتم الرش فى الظروف الجوية المناسبة . ويحدد عرض الرش عن طريق طول الـ boom وطول الجناح Wing—span .

ومن المعروف أن القطرات التى تنتج من البشابير التقليدية تختلف بدرجة كبيرة من حيث حجم القطرات التى تتراوح من ١٠ ـــ ٢٠٠٠ ميكرون لذلك فإن الاصطلاح متوسط حجم القطرات Average droplet size ليس له معنى كما فى حالة القول متوسط وزن الحيوان فى الدراسات التوكسيولوجية . فإذا أريد تغطية كل ١ سم٢ من السطح بـ ١٠٠ جزء أو قطرة فإن الكمية المطلوبة من السائل لتغطية واحد هكتار تتباين لحجم القطرات كما فى جدول (٦ - ٣) .

جدول (٦ - ٣) : العلاقة بين حجم القطرات وكمية المحلول اللازمة لتغطية الهكتار .

حجم القطرات (ميكرون)	كمية المحلول المطلوبة لتغطية هكتار على أساس ١٠٠ قطرة/سم٢
٦٠	١,١٣١
٨٠	٢,٦٨١
١٠٠	٥,٢٣٦
١٥٠	١٧,٦٧٠
٢٠٠	٤١,٨٨٠
٢٥٠	٨١,٨١٠
٣٠٠	١٤١,٣٧٠
٤٠٠	٣٣٥,١٠٠
٥٠٠	٦٥٤,٤٩٠

ويتضح من هذا الجدول أن أحسن حجم قطرات هو ٦٠ ميكرون إذا أخذ فى الاعتبار التكلفة مع التغطية أو الحمل Load/Cost ولكن الـ ٦٠ ميكرون خفيفة جدا ، ولذلك تستقر على السطح ببطء شديد وتتطاير بعيداً مع الرياح الخفيفة ولمسافة بعيدة . حيث إن سرعتها فى السقوط الرأسى ١٠,٢٠ سم/ثانية . وإذا كانت قطرة ماء فإن حياتها ستكون ٥ ثوانٍ ، ومن ثم يجب أن تصل إلى الهدف بحيث تسقط فقط لمسافة ٥١ سم وإلا ستتبخر تماماً وتفقد . ولهذه الصعوبات يفضل استخدام قطرات ذات حجوم أخرى حوالى ٥٠٠ ميكرون ، أى يجب رش ٥٦٤ لتر لكل هكتار لتحقيق ١٠٠ قطرة/سم٢ وهذا فى غاية التكلفة والمضيعة للوقت . والتقليل مطلوب وضرورى والآن يستخدم فى الرش التقليدى العادى من ٢٠ ــ ٣٠ لتر/ هكتار بقطرات ذات متوسط حجم ٢٥٠ ميكرون ، وهذا يعنى متوسط تغطية ٢٥ قطرة/سم٢ من السطح المرشوش (الهدف) .

ومن الجدول يمكن أن نلاحظ كذلك أنه لو كانت كل القطرات ذات حجم واحد مثل ١٥٠ ميكرون فإنه يمكن تغطية الهدف باستخدام ١٧,٦٧ لتر/هكتار . ولو كانت هناك قطرة واحدة من ضمن الـ ١٠٠ قطرة التى سقطت على السطح حجمها ٦٠٠ ميكرون فإنه يجب زيادة معدل الرش إلى ٢٩ لتر/ هكتار لتحقق تغطية مقدارها ١٠٠ قطرة/ سم٢ . وقد يعتقد البعض أن القطرة ١٠٠ ميكرون لا تحتوى على ضعف أو مرتين ٥٠ ميكرون ولكن الحقيقة أنها تحتوى على ٨ مرات الحجم وهذا يرجع إلى حجم الفراغ الذى يساوى ($4/3\ PIR^3$) ويلاحظ أن أى قطرة كبيرة لا تقلل التغطية فقط ، ولكنها تنقص سحابة الرش نفسها Spray cloud ، لذلك فإن فرصة ضرب القطرة للسطح تتأثر بالعامل (٨) . وهناك نقطة أخرى تؤخذ فى الاعتبار وهى لو فرض أن القطرة الكبيرة تحتوى على عشرة جرعات قاتلة إذا وقعت على الحشرة فإن واحدة فقط تقتل الحشرة والتسعة الباقية تعتبر ضائعة .

لذلك .. وفى أى طريقة رش فإن التحكم الدقيق فى حجم قطرات الرش يعتبر من الأمور الأساسية المهمة . ولذلك فإن أى سائل يتبخر حتى الماء يعتبر غير مرغوب . فلو أن محلولاً أعطى قطرات ذات حجم متجانس عند نقطة التوزيع وبمرور الوقت وبعد وصول القطرة أو السائل للهدف يحدث له تبخير ، أو تتجمع قطرتان مع بعض أو تلتصق على الورقة بأى مادة عسلية على الورقة ، أو تغسل بعيداً بالمطر أو تسقط على الأرض . وكل هذه العوامل تجعل حجم القطرات النهائى غير معروف .

وفى الرش التقليدى Conventional water borne spraying يستخدم حوالى ٢٠ لتر للهكتار ــ ٩٥٪ منها على الأقل ماء ، ثم ترش بعرض معين يحدده نوع الطائرة وطول الجناح . والمسافة بين البشبورى والهدف قد تؤدى إلى تقليل القطرات إلى أقل حد ممكن ، وأى قطرات تقع بعيداً عن عرض الرش لأى سبب من الأسباب كالرياح أو الحرارة .. إلخ تستبعد ولقد أمكن تحسين هذه الطريقة عن طريق :

١ ــ تجهيز غير متطاير .
٢ ــ تحديد جيد لحجم القطرات .
٣ ــ تحديد دقيق للهدف .
٤ ــ تغطية قياسية للهدف باستخدام ٢ لتر للهكتار مع بشابير تجزئة مناسبة وهذا ما يعرف بالـ ULV

١ – طبيعة الرش المتناهي فى الدقة The physics of ULV Spraying

(أ) حجم القطرات Droplet Size

من أهم البديهيات فى الـ ULV هو التحكم الدقيق فى حجم القطرات . ومن أحسن السبل لذلك هو استخدام البشابير الدائرية . وتوجد فعلاً بشابير كهربائية مناسبة لأجهزة الرش الأرضى أو الجوى .وهناك بشابير تدار بالرياح فى الطائرات ولكنها قليلة الاستخدام . ومن المعروف أنه يمكن إنتاج حجم قطرات متساوى فى المعمل بواسطة البشابير الدائرية وهذه تسمى ULV nozzles ، ويتم التحكم فى حجم القطرة بواسطة سرعة الدوران . وهنا يتبادر سؤال كيف نختار حجم القطرة أو مدى الحجم المناسب ؟ فمن الثابت أن طبيعة الهدف هى التى ستحدد حجم القطرة المناسب للاستقرار عليه . وعلى سبيل المثال قد يكون الهدف ورقة قطن أو حشرة أو يرقة أو فراشة أو بعوضة ... إلخ .ولذا تتبين أهمية التعريف الدقيق للهدف بواسطة الحشرى معتمداً على دورة حياة الآفة ونوع المحصول وطبيعة المادة الكيميائية . ففى حالة مكافحة الحشرات الطائرة ، مثل : البعوض أو الجراد أو الذباب المنزلى فإن الهدف هو الحشرة نفسها . وفى حالة الحشرات الزراعية فمن الضرورى معرفة الطور الذى يكافح فيه ويوجه إليه الرش وأى نوع من الكيميائيات يستخدم فمبيدات البيض يجب أن تقع على البيض والسم المعدى الذى يستخدم على غذاء اليرقات ،والملامس يجب أن يسقط على الحشرة ، والمبيد الجهازى يجب أن يسقط على الورقة ... إلخ . والقطرات التى لها حجم خارج نطاق الحجم المناسب للالتصاق على الهدف ستسقط على السطوح الأخرى غير المستهدفة وتعتبر ضائعة . وأوضحت أحدث الدراسات التى أجريت فى السودان ما يلى :

١ ــ إن القطرات الناتجة من البشابير من نوع «Micronair AU 3000» أعطت أحسن نتائج على القطن

٢ ــ أن ٨٨٪ من القطرات التى وجدت على يرقات دودة اللوز الأمريكية الصغيرة ذات حجم من ٣٠ ــ ٤٠ ميكرون .

وهناك دراسات أخرى افترضت أن الهدف على نبات القطن هى الشعيرات الدقيقة المنتشرة على الساق أو أشواك الورقة لذلك توجه المكافحة للأطوار التى ستمشى على هذه الأهداف .

من كل هذا .. يتضح أن قطرات ذات حجم معين هى التى ستنجح فى ضرب الهدف وهى غالباً

تكون صغيرة والعيب فى ذلك أن أثرها الباقى الفعال قليل . وإذا كان الأثر الباقى الطويل مطلوبًا يجب استخدام قطرات كبيرة الحجم . وهناك حالات كثيرة الهدف فيها غير معروف . ففى القطن توجد آفات عديدة تتطلب مكافحتها حجوم قطرات مختلفة . لذلك فإن الأثر الباقى لعدة أيام أو لعدة أسابيع قد يغطى هذه الفجوات .

وتقدير حجم القطرات وتوزيعها على الهدف هو محور دراسات مستفيضة منذ فترة طويلة عن طريق استخلاص اليرقات باستخدام صبغات الفلورسنت ، وكل هذه الدراسات أوضحت أن حجم القطرة الفعال أى اللازم لقتل الآفة غالباً لا يمسك على الأسطح الصناعية . وفى الماضى كان يعتقد أن القطرات الصغيرة عديمة الفائدة ومن الصعب الحصول عليها ، ولا تقتل الآفة بل تلوث الجو . ومن ثم تهمل فى مجال مكافحة الآفات ولكن الدراسات الحديثة أوضحت العكس تماماً حيث تأكد أن القطرات الصغيرة هى المسئولة عن قتل الآفة ،أما الكبيرة فهى التى تلوث البيئة . لذلك فإنه فى حقول القطن يجب أن يتراوح حجم القطرات ٧٥ــ١١٠ ميكرون وهذا يمكن تحقيقه بواسطة البشابير التى تدار بالكهرباء فى الطائرات إذا ضبطت سرعتها بحيث تكون ٧٠٠٠ ــ ٩٠٠٠ لفة والميكرونير AUــ ٣٠ عند سرعة طيران ٩٥ كيلو متر/ ساعة ، وزاوية blade ٣٥٪ تعطى سرعة دوران مقدارها من ٧٠٠٠ ــ ٨٠٠٠ لفة وهذه تحقق حجم ٨٠ ــ ١١٠ ميكرون .

وقطرات بهذا الحجم غالباً ما تكون جسيمات ذات كتلة صغيرة وهى تفقد وبسرعة أى عزم تكون قد اكتسبته من دوران البشبورى ، كما أن التيارات الدوامية التى تنتج من مرور الطائرة فى الهواء لا تستمر طويلاً ، كما أن لزوجة الهواء الهادىء الموجود حولها تقل فى الحال وتلطف من الدوامات . وبعد ذلك تصبح القطرة حرة وتسقط متأثرة بعاملين اثنين فقط هما سرعة الرياح السائدة والجاذبية الأرضية . وهذه القوى تحدد نقطة الاستقرار كما تسبب انتشار الجسيمات فوق مساحة الرش .

وهناك كثير من التساؤلات التى مازالت فى حاجة إلى إيضاح . وعلى سبيل المثال لا الحصر لو تمكنا من إنتاج جسيمات ذات حجم مناسب فكيف ستصل هذه الجسيمات إلى محطة الوصول النهائية (الهدف) ؟ وهذا يستدعى فى البداية معرفة ما يحدث للقطرة بعد خروجها من أجهزة التوزيع (البشابير) ففى الـ ULV الجيد تكون القطرات غير متطايرة .ومن ثم لن يتغير قطرها كثيراً خلال طيرانها وحتى وصولها للهدف . ومثل هذه الجسيمات ستكون ذات كتلة صغيرة ، ومن ثم تفقد وبسرعة العزم الذى اكتسبته من دوران البشبورى . كما أن الدوامات التى تنتج من مرور الطائرة خلال الهواء لن تستمر طويلاً . وتنطلق قطرات الرش تحت نظام الضغط الحادث من مرور الطائرة فى الهواء وتستقر على السطح تبعاً لسرعتها وعلاقتها بالضغط . ومن ثم فإن تأثير الضغط الهوائى على سقوط القطرات من على الهدف سيؤثر فقط على القطرات الكبيرة الحجم (٥٠٠ ميكرون أو أكثر) . أما القطرات الصغيرة التى تخرج من أى مكان فى الطائرة ستظل فى الهواء

وتنتشر بواسطته ، ثم تسقط بسرعة تتوقف على كتلتها . وهذه الجسيمات الدقيقة تكون سحابة الرش ولا تتأثر بالعوامل الأخرى . وهذه السحابة تنتشر على عرض الرش بواسطة حركة الهواء . ولا يتأثر مكان الوصول النهائى للقطرات بما إذا ما كانت السحابة ناتجة من بشبورى مفرد أو من عدة بشابير . وهنا يجب أن نعرف أن البشابير هى أجهزة إنتاج القطرات فقط ، لذلك فإن عددها أو أماكن وجودها على الطائرة لن تؤثر على تغطية الهدف وبعد ذلك ستتوزع السحابة مع الرياح ولمسافة تتوقف على الارتفاع الذى خرجت عليه القطرات .

ولقد ثبت كذلك أن عرض الرش لا يتوقف على طول الـ boom ،أو طول جناح الطائرة .وتبعاً لهذه الحقيقة فإن الطراز (Piper super Gub) ذا الأربعة بشابير يمكن أن يرش عرض ٦٠ ــ ٩٠ متر بسهولة .

وبزيادة كمية المادة الكيميائية تعطى الطائرة الصغيرة إمكانيات أكبر فى معاملة المساحات الكبيرة . وعلى سبيل المثال فإنه بالطرق التقليدية إذا أريد معاملة ٤٠٠ هكتار بمعدل ٣٠ لتر/ هكتار ، فإن الكمية اللازمة لتغطية هذه المساحة هى ١٢٠٠٠ لتر من السائل ،بينما فى طريقة الـ ULV يمكن معاملة نفس المساحة بنفس الكمية ٢,٥ لتر/هكتار تحتاج إلى ١٠٠٠ لتر من السائل وهذا يوفر ١١٠٠٠ لتر . كما يمكن القول بأن الرش التقليدى يحتاج لـ ٢٤ مرة ملأ ، أو طلعة بينما بالـ ULV نحتاج فقط لمرتين مما يوفر الوقت والوقود والجهد .

وطبقاً لكل هذه الاعتبارات فإن حجم القطرات الأمثل لأنواع المعاملات المختلفة يكون كما يلى :

١ ــ لمكافحة الحشرات البالغة من البعوض وذباب Tsetse يتراوح الحجم من ١٠ ــ ٣٠ ميكرون .
٢ ــ لمكافحة يرقات البعوض فإن حجم القطرات الأمثل يجب أن يتراوح من ٥٠ ــ ٦٠ ميكرون .
٣ ــ لمكافحة الجراد والنطاطات يكون الحجم من ٣٠ ــ ٦٠ ميكرون .
٤ ــ لمكافحة حشرات الغابات يكون الحجم من ٢٠ ــ ٦٠ ميكرون .
٥ ــ لمكافحة آفات المحاصيل الحقلية يتراوح من ٨٠ ــ ١٢٠ ميكرون .
٦ ــ فى الرش بالـ ULV الأرضى يتراوح الحجم من ٦٠ ــ ٩٠ ميكرون .
٧ ــ بالنسبة للمبيدات الجهازية يجب أن يزداد حجم القطرات قليلاً نظراً لحدوث انتقال للمادة الكيميائية فى النبات .

لو استخدمت الحجوم السابقة فى الرش بالـ ULV فإن أخطار الانتثار تبدو متساوية أو أكبر قليلاً عن الرش التقليدى ، مما يتطلب إجراء عمليات المكافحة تحت الظروف المناسبة من العوامل الجوية مثل الرياح التى يجب أن تقل عن ٤ــ٥ أمتار/ثانية . وفى الحالات التى تكون فيها كثافة القطرة غير كافية للحصول على مكافحة جيدة كما فى حالة المبيدات الفطرية حيث نجد أن حجم القطرات يجب

ألا ينقص عن القيم الموضحة أعلاه ،ولكن يجب زيادة حجم الرش ، مما يؤدى إلى زيادة عدد القطرات فى وحدة المساحة .

(ب) انتشار أو توزيع والتصاق القطرات Dispersal and Deposition

والآن وبعد العرض السابق فإن الصورة الموجودة فى مكان المعاملة تتمثل فى وجود سحابة من الجزئيات الصغيرة تتحرك بعيداً تحت الرياح Raining out لمسافة تتوقف على السرعة النهائية . لو تصورنا قطرة كبيرة ٢٥٠ ميكرون انفردت مباشرة على نبات قطن صغير أو أرز أو محصول رأسى ، ثم توجهت رأسيا ولأسفل ، فإن القطرة تجد أن ٦٠٪ من الأرض تحت الرش مجرد أرض ، لذلك فإن فرصة سقوط هذه القطرة على الأرض أكبر كثيراً من سقوطها على سطح النبات . ومن جهة أخرى لو كانت القطرة متناهية فى الدقة ٧٠ ميكرون مثلاً فإنها تحمل بالرياح وتقترب من النبات بزاوية ضيقة جدا ، وهنا تواجه القطرة كل المجموع الخضرى ، لذلك فإن فرصة سقوطها على النبات أكبر من الأرض . وحيث إن القطرات الكبيرة كلها تسقط رأسيا فإنها تتجمع على السطوح الأفقية والعكس صحيح . ومن المعروف أن معظم المحاصيل تعتبر أهدافاً رأسية أكثر منها أفقية . والآن فإن القوتين اللتين تؤثران على القطرات الموجودة فى الجو معروفة ، ويمكن قياسها وهما سرعة الرياح العرضية Cross Wind Velocity والسرعة النهائية . وهذه النقطة نظرية بحتة لأن القطرة يمكنها أن تتجمع على أى عوائق رأسية عند مرورها فى اتجاه الهدف ، أو تحيد عن طريقها بواسطة الدوامات الهوائية وتسقط بعيداً عن الهدف . والمعادلة التالية مناسبة جدا للقطرات ذات القطر حتى ١٠٠ ميكرون :

$$D = \frac{HxU}{V}$$

حيث D هى نقطة الالتصاق بالمتر تحت الرياح ورأسياً فى اتجاه الهدف وتحت نقطة الانطلاق . أما الـ H فهى تمثل الارتفاع الذى حدث عنده الانطلاق بالمتر ، أما الـ U فهى تمثل سرعة الرياح بالمتر/ثانية ، والـ V تمثل السرعة النهائية للقطرة الموجودة معبراً عنها متر/ثانية . وعلى هذا الأساس لو أردنا تغطية عرض رش Swath مقداره ٤٠ متر . وحجم القطرة V.M.D يساوى ١٠٠ ميكرون فإن D= ٤٠ ، V = ٢٧ . وذلك لأن ١٠٠ ميكرون تمثل سرعة قطرة ٢٧ سم/ثانية ولذلك فإن HxU = ١٠,٨ أو ١١,٠ ومن هنا وضع الجدول والعلاقة الموضحة كما فى جدول (٦ - ٤) .

ويكون معلوماً أن ناتج ضرب الـ HxU يكون ثابتاً Constant ، ومن ثم فإن المشتغل بالرش يمكنه أن يضبط ارتفاع الطيران بسرعة الرياح لكى يجعل الـ D ثابتة لحد ما عند ٤٠ متر .

وجدول (٦-٥) قد يساعد فى تقدير قيمة الـ V

وفى السودان عام ١٩٧٥ أوضح فريق شركة « سيبا - جايجى » أن حجم القطرات الأقل من ٦٠ ميكرون التى تسقط فعلاً على الهدف وهو يرقات دودة اللوز الأمريكية فى حقول القطن لا تخضع لهذه المعادلة $Xm = \frac{H}{Zbi}$ من حيث HxU لذلك اقترح هذا النموذج

جدول (٦ – ٤) : العلاقة بين سرعة الرياح وارتفاع الطيران .

سرعة الرياح (متر/ثانية)	ارتفاع الطيران بالمتر
١	١١,٠
٢	٥,٥
٣	٣,٦٦
٤	٢,٧٥
٥	٢,٢٠
٦	١,٨٣
٧	١,٥٧
٨	١,٣٧
٩	١,٢٢
١٠	١,١٠

جدول (٦ – ٥) : العلاقة بين حجم القطرات والسرعة النهائية .

حجم القطرات بالميكرون	السرعة النهائية (سم/ثانية)
٢٠	١,٢٠
٤٠	٤,٧٥
٦٠	١٠,٢٠
٨٠	١٧,٥٠
١٠٠	٢٧,٠٠
١٢٠	٣٥,٥٠
١٤٠	٤٤,٥٠
١٦٠	٥٣,٦٠
١٨٠	٦٢,٥٠
٢٠٠	٧٠,٠٠
٢٥٠	٩٤,٠٠
٣٠٠	١١٥,٠٠
٣٥٠	١٢٩,٠٠
٤٠٠	١٦٣,٠٠

حيث H = ارتفاع انفراد القطرات .

b = ثابت ٠,٧٧

i = كثافة الدوامات والتى تتأثر بالرياح وثبات الظروف الجوية .

Xm = أقصى مكان للاستقرار عند زاوية رياح مقدارها ٩٠° .

والرقم الدقيق لـ (i) فى الجو القريب من الأرض حوالى ٠,١+ وهذا النموذج يصلح فى حالة القطرات الصغيرة (الأقل من ٥٠ ميكرون) ، والتى تتأثر سرعتها النهائية كثيراً بواسطة الدوامات . ولقد وجد أنه للحصول على الالتصاق والاستقرار المطلوب ، فإن (H) عندما تقل يجب أن تقل (i) كذلك والعكس صحيح .

(جـ) المذيبات الخاصة بتجهيزات الـ ULV

مما سبق اتضح أن عمليات رش الـ ULV تتطلب رشاً دقيقاً جدا (أى قطرات دقيقة جداً) . ومن المعروف أن مساحة سطح القطرات الصغيرة تكون كبيرة بالنسبة للحجم ويمكن تحديد مساحة السطح بالعلاقة الآتية : $S = 4\pi r^2$ وحجم القطرة تحدد بالـ $V = 4/3\,\pi r^3$ ومن هنا فإن النسبة

$$\frac{S}{V} = \frac{3}{r}$$

وهذه المعادلة توضح أنه كلما نقص قطر القطرة ازدادت النسبة $\left(\frac{S}{V}\right)$ وهذا يوضح أن معدل تبخير قطرات الرش يزداد كلما صغرت القطرات . ومن ثم فإن المذيب المستخدم فى تجهيزات الـ ULV يجب أن يكون معدل بخره بطيئًا أو قليلًا لأنه لو استخدم مذيب شديد التطاير فى سوائل الـ ULV لكان معدل بخره من القطرات الصغيرة عالياً جدا . ومن ثم فإن القطرات الناتجة ستكون فى حجم قطرات الأيروسول حيث تظل معلقة فى الجو كما لو كانت مسحوق تعفير دقيق جدا لا يسقط . ولهذا يجب أن يستبعد الماء تماماً من تجهيزات الـ ULV ، وكذلك فإن المذيب ذا البخر البطىء عامل مهم جدا فى عملية التجزىء Atomization . والبخر يسبب نقصاً فى درجة الحرارة ، وهذه مع بخر المذيب تسبب تكوين بللورات على البشبورى خاصة فى حالة البشابير الدائرية .

ويبدو أن المشاكل المتعلقة بالمذيب غير موجودة فى المبيدات السائلة لأن المادة الفعالة يحتمل أن تستخدم بدون تخفيف ، ولو أن استخدام المواد غير المخففة محدود جدا لأن التغطية المتجانسة الكافية تتطلب كمية معينة من السائل . وفى معظم الأحيان تكون أكبر من كمية المادة النقية لأن متطلبات التغطية تتأثر بالعديد من العوامل ، مثل : طبيعة وحركة الآفة المراد مكافحتها ، وكثافة المجموع ، وكيفية عمل المبيد . وعلاوة على ذلك .. فإن العديد من المبيدات السائلة تكون لزجة وهى تعتبر ميزة غير مرغوبة ، خاصة عندما تتطلب العملية تجزئة السائل إلى قطرات صغيرة جدا . أما فى المبيدات الصلبة فإن استخدام المذيبات يكون ضروريا والمذيب المناسب يتوفر فيه ما يلى :

١ ــ أن تكون له درجة تطاير بسيطة .

٢ ــ أن تكون له المقدرة على إذابة المبيد .
٣ ــ أن يكون ذا لزوجة بسيطة .
٤ ــ ألا يضر بالنبات المرشوش .
٥ ــ يجب أن يقبل الخلط مع المبيدات .

وجدول (٦ - ٦) يوضح مدى صعوبة الحصول على مذيب مناسب للرش بالـ (ULV) .

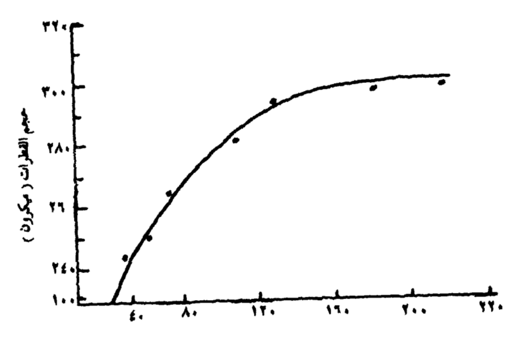
جدول (٦ - ٦) : العوامل المحددة لصلاحية المذيب فى مستحضرات الرش المتناهى فى الصغر (ULV) .

المذيــب	قوة الإذابة	التطاير	اللزوجة	التأثير الضار على النبات
١ ــ الأيدروكربونات العطرية ذات الغليان المنخفض مثل الزيلين والنافثا	جيد	مرتفع	منخفض	منخفض
٢ ــ الأيدروكربونات العطرية ذات الغليان العالى مثل Iranolin KEB	جيد	منخفض	منخفض	مرتفع
٣ ــ الأيدروكربونات الأليفاتية مثل الكيروسين	غير جيد	متوسط	منخفض	منخفض
٤ ــ الكحولات ذات الغليان المرتفع (نونانول)	متوسط	منخفض	منخفض	مرتفع
٥ ــ الكيتونات مثل السيكلوهكسان	جيد	مرتفع	منخفض	متوسط
٦ ــ مذيبات خاصة مثل زيت الصنوبر والترالين	جيد	منخفض	منخفض	مرتفع
٧ ــ زيت الخضروات مثل زيت القطن والخروع	غير جيد	منخفض	مرتفع	منخفض
٨ ــ الجليكواثيرات والجليكول	متوسط	منخفض	منخفض	منخفض
٩ ــ المذيب النموذجى للـ ULV	جيد	منخفض	منخفض	منخفض

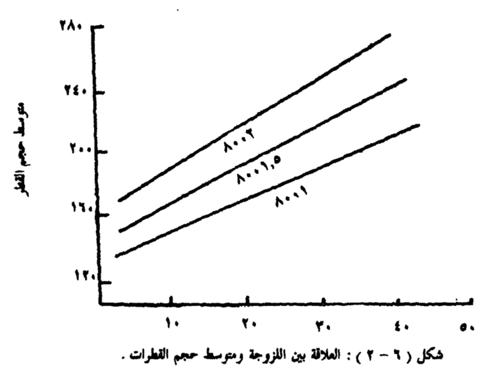
وفى تجربة مكافحة الجراد أشار Sayer إلى أن الديلدرين عندما استخدم مع المذيبات Dutrex-3 ، Dutrex 55 ، Dutrex 130 والـ Iranolin ، كانت هذه المذيبات جميعها قليلة التطاير وأعطت تغطية جيدة . وفى التجارب العملية اتضح أن الـ Dutrex-3 وحده سبب ضرراً بسيطاً لأوراق نباتات القطن ، ولكن عندما خلط مع مذيب منخفض له نفس درجة الضرر أحدث ضرراً ملحوظاً . وعند خلطه بمبيد الديمكرون ذى المقدرة على إحداث ضرر بسيط سبب حرق الأوراق تماماً ، وهذا يدل على أن بعض المذيبات عند خلطها تسبب أضراراً جسيمة عما لو استخدمت بمفردها . ومن المعروف أن التطاير واللزوجة من أهم العوامل المؤثرة على تجهيز مستحضرات الـ ULV وشكل (٦ - ١) يوضح أهمية اللزوجة على حجم القطرات . وشكل (٦ - ٢) يوضح العلاقة بين اللزوجة والـ V.md متوسط حجم القطر (Volume mean diameter) .

ويجب تحاشى حدوث تبلور للمبيد بعد تطاير المذيب على البشابير لذلك يجب مراعاة التطاير الخاص بالمذيب ودوره الهام والمحدد لكفاءة تجهيزات الـ ULV .

ولقد اختبرت مجموعة من المذيبات من حيث مدى صلاحيتها للرش بالـ ULV حيث اخذ فى



شكل (٦ – ١) : العلاقة بين اللزوجة وحجم القطرات .



شكل (٦ – ٢) : العلاقة بين اللزوجة ومتوسط حجم القطرات .

الاعتبار معدل الفقد بعد ٧ ساعات والوقت الذى عنده يفقد أو يتبخر ٣٠٪ من المذيب .

جدول (٦ - ٧) : العلاقة بين نوع المذيب ومعدل فقد مستحضرات الرش المتناهى فى الصغر (ULV) .

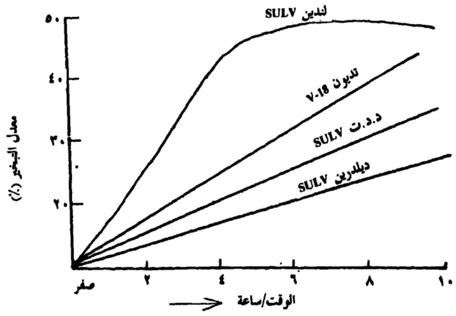
	الوقت الذى يفقد عنده ٣٠٪ من المذيب	معدل الفقد بعد ٧ ساعات
الأيزوبروبانول	١٠ دقيقة	١٠٠
الزيلين	٣٠ دقيقة	١٠٠
السيكلوهكسانون	١ ساعة	١٠٠
المذيبات النافثينية	١ ساعة	١٠٠
السليسولف	١ ساعة	١٠٠
الـ White Spirit	١,٥ ساعة	١٠٠
الكيروسين	٢ ساعة	٤٤
الدايمثيل فورماميد	٣ ساعة	٥٥
البولى بيوتين	٩٤ ساعة	١٠
ايرانولين KEB	—	٢

ومن جدول (٦ـ٧) يتضح أن المذيبات المستخدمة فى الرش التقليدى ، مثل : الزيلين والسيكلو هكسانون لا تقابل احتياجات مذيبات الـ ULV وكذلك الكيروسين لارتفاع درجة تطايره . ولكن البولى بيوتين والايرانولين هى التى تفى بأهداف الـ ULV نظراً لمعدل تبخرهم البسيط والبطىء .

وشكل (٦ـ٣) يوضح ذلك .

٢ - الرش المضطرد فى الزيادة Incremental spraying

يعتبر هذا الاصطلاح أكثر ملاءمة من الـ ULV المنجرف drift حيث إن الجرعات السامة تتراكم على الهدف مع كل طلعة رش . وعلى سبيل المثال فإن الطائرة عندما تطير بحيث تغطى اتساع رش ٣٠ متر ، فذلك يعنى أن المسافة فى الهواء بين مرور الطائرة ليست هى المسافة التى تتغطى على الأرض . ونظراً لخلط القطرات بالدوامات الهوائية ، ولوجود القطرات الصغيرة ذات المدى الذى يسمح بالانجراف على الهدف D فإن المسافة التى تغطى تكون ثلاثة أمثال المسافة بين الطلعات أى تكون ٩٠ متر . لذلك فإن عرض الرش ٣٠ متر يستقبل فقط ثلث الجرعة بمرور الطائرة مرة واحدة . وبعبارة أخرى يتداخل عرض الرش مع عرضين آخرين بعد كل طلعة ، لذلك فإنه فى



شكل (٦ - ٣) : العلاقة بين الوقت بعد المعاملة ومعدل التبخير

الـ ULV يكون اتساع الرش غير محدد كما فى الرش التقليدى . وعليه .. فإن حاملى العلامات (الأعلام) وظيفتهم فقط هى إرشاد الطيار حيث إن اتساع الرش يكون ٣ أمثال المسافة بين الأعلام . لذلك فإن أى سطح يكون عنده ٣ فرص لاستقبال المادة الكيميائية ، مما يؤدى إلى حدوث تجانس فى التوزيع وحسن التساقط . أما فى الرش التقليدى فإذا لم يضرب السطح نتيجة لمرور الطائرة مرة واحدة فلن تكون هناك فرصة لاستقبال السطح لأى كمية أخرى من المبيد فى الطلعة الأخرى لأنه فى هذه الطريقة لا يكون هناك انحراف أو تحرك جانبى للقطرات بدرجة كبيرة . لذلك فإنه عند تقييم طريقة الرش ULV أو الطريقة التقليدية يجب ألا ترفع الأوراق الحساسة أو الشرائح الزجاجية بعد مشوار واحد فقط من الطائرة . ولكن للتأكد من أن جميع القطرات قد تم استقبالها على الأوراق الحساسة يجب أن تجمع بعد ٤ طلعات على الأقل . وفى العادة فإن أى ورقة أو سطح يوضع على الأرض يجمع فقط القطرات التى لم تصادف الهدف فيما عدا مبيدات الحشائش التى تستخدم قبل الانبات .

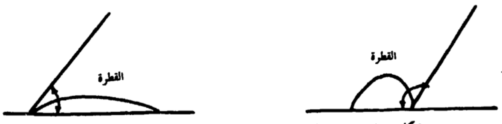
إن أحسن طريقة لملاحظة رواسب الرش تتم بإضافة صبغة الفلورسنت لمادة الرش ، وتحدد مكانها فى الظلام أثناء الليل أو فى حجرة مظلمة . أما تغطية الرش يمكن تحديدها بواسطة الكشف بلمبة الأشعة فوق البنفسجية . ويجب أن يكون الورق الحساس الذى يوضع على الهدف مساويًا فى مساحة السطح للهدف .

ومن أحسن الأمثلة على سلوك واستقرار القطرات هو لعبة الأطفال المكونة من زجاجة بها صابون

سائل وخيط ، إذ تسلك الفقاقيع نفس سلوك القطرة ذات ١٠٠ ميكرون . وليكن معلوماً أن العبرة هى الكفاءة البيولوجية الناتجة (التأثير على الحشرات) وليس عدد القطرات التى جمعت على الأسطح الصناعية . حيث إن كثافة توزيع القطرات يجب ألا تقل عن ١٠ قطرات لكل سنتيمتر مربع ، وهذا يتوقف على الطبيعة الكيميائية للقطرة وطريقة تأثيرها ونوع الآفة . وتختلف كثافة القطرات من قمة النبات إلى القاع وكذا فى الاتجاه ، أو الجانب المواجه للرياح (أعلاه) ، أو تحت الرياح ومن السطح العلوى عن السطح السفلى . وفى الرش التقليدى فإن الفرق بين التساقط على السطح العلوى بالمقارنة بالسطح السفلى يكون مساوياً للنسبة ١٠ : ١ بينما هذا الفرق لا يكون بهذه الضخامة فى الـ ULV .

رابعاً : الخواص الطبيعية لمخلفات الرش بالـ ULV على الأهداف الحيوية

فى الرش التقليدى فإن سائل الرش يحتوى على كمية كبيرة من الماء ، حيث تنتشر وتذوب فيها المادة المستحلبة والمواد الناشرة والمبللة . وفى النهاية فإن المبيد يكون موجوداً كوسط منتشر دقيق ، أى وسط صلب فى حالة المساحيق القابلة للبلل أو فى صورة وسط سائل فى حالة المستحلبات أو المحاليل . أما فى الـ ULV فإن سوائل الرش يوجد بها المبيد فى صورة محلول حقيقى محملاً فى زيت أو يرش المبيد فى بعض الأحيان كما هو . ومما لا شك فيه أن هذه الاختلافات فى صور المبيد تؤدى بالتالى إلى تأثيرات على سلوك قطرات الرش على الهدف البيولوجى . ومن ثم فإن الخواص الطبيعية للمبيد فى مخلفات الرش تتأثر بشدة . وبعد تساقط قطرة الرش على الورقة يفترض أن تأخذ القطرة شكل معين عند انتشارها على سطح الورقة . ففى الرش التقليدى . فإن سائل الرش من حيث إنتشاره يتوقف على صفات وطبيعة الورقة نفسها . ففى حالة الأوراق المائية تنتشر القطرة على صورة فيلم رقيق ، بينما تأخذ القطرة شكلا كرويًا Spherical على الأوراق الزيتية . وبالطبع يحدد درجة انتشار القطرة على الورقة بواسطة زاوية التماس Contact angle وهى الزاوية التى تقع بين السطح الصلب ومماس القطرة كما فى شكل (٦ــ٤)



شكل (٦ - ٤) : العلاقة بين زاوية التماس وانتشار المبيد على السطح .

وبالطبع فإن انتشار الزيوت على أسطح الأوراق الناعمة يكون أحسن من انتشار المحاليل المائية . جدول (٦ــ٨) يؤكد هذه الحقيقة :

وهذا الجدول يوضح أهمية مستحضر المبيد على زاوية التماس ، وبالتالى انتشار المركب على سطح الأوراق المعاملة فأملاح الأمين ٧ تحتوى محاليلها على مواد سطحية ، وبالتالى فإن زاوية تماسها

مرتفعة . أما المستحلب فيحتوى على مواد ذات نشاط سطحى تقلل من زاوية التماس لحد ما بينما مستحضرات الـ ULV الخاصة كونت فيلماً رقيقاً مع الانتشار بزاوية تماس صفر

ولقد درس تأثير صورة المركب على ثباته على الأوراق المعاملة بالملاثيون . ويتضح من جدول (٦ — ٩) أن الـ ULV أكثر ثباتاً من المحاليل الزيتية والمستحلبات المائية .

جدول (٦ - ٨) أهمية مستحضر الميد وتأثيره على زواية التماس .

المركب والتحضير	زاوية التماس 2,4—D	زاوية التماس 2,4,5—T
مستحلب البيوتيل إستر	١٠٤	١٠٩
محلول أملاح الأمين	١٤٨	١٤٥
مستحضر Special ULV للبيوتيل إستر	صفر	صفر

جدول (٦ - ٩) : تأثير فترة ما بعد المعاملة على مخلفات مستحضرات الملاثيون على نباتات اللوبيا .

الوقت بعد المعاملة	مخلفات الملاثيون (ميكروجرام/سم٢) على أوراق اللوبيا ULV	محلول زيتى	مستحلب مائى
١ ـــ ٢ ساعة	٦,٢	٥,٢	٤,٥
يومان	٤,٠	٢,٩	٢,١
٤ أيام	٢,٦	٠,٦	٠,٥
٨ أيام	١,٢	٠,٠٨	٠,٠
١٢ يوماً	٠,٦	٠,٠	
١٦ يوماً	٠,٣		

كما ثبت شدة فعالية الـ ULV عن الصور الأخرى كما فى جدول (٦ — ١٠) .

خامساً : التعليمات التنفيذية للرش بالطائرات فى مصر

أصدرت الإدارة العامة لشئون الجراد والطيران الزراعى بوزارة الزراعة المصرية مجموعة من التعليمات التنفيذية لمديريات الزراعة حتى يتسنى اتباعها لتنفيذ أعمال الرش بالطائرات بالطريقة الصحيحة . وأهم هذه التعلميات ما يلى :

جدول (٦ - ١٠) : الفعالية النسبية لمستحضرات المبيد المختلفة ضد خنفساء البقول المكسيكية .

الفترات بعد المعاملة (يوم)	٪ موت على حشرة خنفساء البقول المكسيكية ULV	محلول زيتى	مستحلب مائى
١	٨٢	٨٥	٨٥
٣	٩٢	٧٤	٥٢
٤	٩٠	٥٠	٤٠
٦	٧٣	٣٥	١٥
٩	١٠٠	صفر	صفر
١٤	١٠٠	-	-
٢٢	٩٥	-	-

(أ) المساحات الصالحة للرش بالطائرات

١ - يجب ألا تقل التجميعات القطنية التى تعمل فيها الطائرات الثابتة الجناح عن ٢٠ فداناً خالية من العوائق . ونؤكد هنا على أهمية العمل بجدية على إزالة الأشجار والعوائق التى تتخلل التجميعات القطنية وتعوق عملية الرش تنفيذاً للقرار الوزارى رقم ٤٧ لسنة ١٩٧٢ قانونى .

٢ - استبعاد المساحات التى تجاور أسلاك الكهرباء ذات الضغط العالى فى حدود ١٠٠ متر إذا كان امتدادها مستقيماً ، و ٢٠٠ متر إذا كان امتدادها متعرجاً لسلامة الطائرة والطيار .

٣ - استبعاد المساحات القطنية الداخلة فى كردون القرى والعزب ، وتلك المجاورة للمناحل والواقعة فى حدود ١٥٠ متر منها - وكذلك المساحات التى تتخللها العوائق (الأشجار - أبراج الحمام - ابراج الكهرباء - الأسلاك التليفونية .. إلخ) .

٤ - استبعاد المساحات القطنية بالقرى التى تبلغ حمولتها من النحل ١٠٠٠ خلية أفرنجية ، أو ٥٠٠٠ خلية بلدى على أن يجرى رش المساحات المستبعدة بالآلات الزراعية فى نفس يوم الرش بالطائرة أو اليوم التالى على الأكثر ، حتى لا تكون بؤراً للإصابة ، وتعمل على شدة الإصابة فى الجيل التالى .

(ب) الإعداد اللازم لعمليات الرش الجوى

١ ــ إعداد وتجهيز مهابط الرش :

يراعى تنفيذ تعليمات الإدارة العامة لشئون الجراد والطيران الزراعى لإعداد مهابط الرش طبقاً للعقود المبرمة مع الشركات العاملة ، وإعداد المهبط الرئيسى فى الوقت المناسب لاستقبال الطائرات .

ونود أن نشير هنا إلى أهمية اختيار مواقع مهابط الطائرات ، بحيث يخدم كل مهبط المساحات القطنية فى دائرة نصف قطرها ١٠ كم . ونظراً للصعوبات التى تواجه مديريات الزراعة فى الحصول على الأماكن المناسبة لأى سبب ، فقد أرسلت الإدارة إلى مديريات الزراعة فتوى الشئون القانونية بإمكانية الاستيلاء على مثل هذه الأماكن طوال مدة العمل كمنفعة عامة ، وبالإيجار المناسب ، وذلك بقرار استيلاء من السيد المحافظ ، وبناء على طلب مديرية الزراعة . ولما كانت المساحات التى ترش على بعد أكثر من ١٠ كم من المهبط تحمل بمصاريف إضافية وتشكل عبءاً بالعملة الصعبة على مصاريف الرش ، فإنه يجب على مديريات الزراعة رش مثل هذه المساحات بالآلات الأرضية .

٢ ــ إعداد وتجهيز الخرائط المساحية :

وننوه هنا إلى أن معظم أخطاء الرش الجوى ترجع إلى عدم الدقة فى إعداد الخرائط المساحية التى تسلم للطيار للعمل بمقتضاها . ومن ناحية أخرى .. فإن الشركات ترفض التعويض عن الحوادث والتلفيات الناجمة عن أخطاء هذه الخرائط ، أو عدم توضيح العوائق (أسلاك الضغط العالى ــ أسلاك التليفونات .. إلخ) .

- طبيعة التجميعات وأشكالها ومساحاتها ، مع مراعاة نسب التجمعات لبعضها عند الرسم .
- توضيح العوائق الموجودة ، مثل : أسلاك التليفونات ، وخطوط كهرباء الضغط العالى وأبراجها .. إلخ ، حتى يتفاداها الطيار ، منعاً لوقوع الحوادث ، وحفاظاً على سلامته .
- توضيح الأماكن الممنوع رشها ، مثل : المناحل ، وأبراج الحمام ، والعزب ... إلخ .

(جـ) الجهاز الوظيفى الخاص بأعمال الطيران الزراعى بالمحافظات

١ ــ يختص قسم الطيران الزراعى بالآتى

- الإشراف وتنفيذ التعليمات الخاصة بالرش بالطائرات .
- اختيار المهابط ، والإشراف على إعدادها للاستعمال فى الوقت المناسب .

- توقيع التجميعات القطنية على خرائط المراكز توقيعا صحيحا .
- إصدار أوامر التشغيل للبدء فى الرش ووفقاً لأوامر المسئولين بالمديرية .
- تنفيذ بنود التعاقد التى تخص المديرية .
- متابعة مدى التزام الشركات القائمة بالمعهد على تنفيذ بنود التعاقد .
- إعداد شهادات الأداء قبل اعتمادها من جهات الاختصاص ، وإرسالها إلى الإدارة العامة لشئون الجراد والطيران الزراعى فور اعتمادها .
- الاشتراك فى معاينة الحوادث ومخالفات الرش — وتذليل الصعوبات التى تواجه أعمال الرش الجوى .
- التأمين على العمال المحليين التابعين للشركات بإحدى شركات التأمين المصرية ، وعلى حسابها الخاص ، والتأكد من قيام الشركات بتوفير الملابس الواقية من المبيدات لعمال الخلط فى المهابط قبل بداية العمل .
- ترتيب سرعة نقل المصابين بحوادث التسمم أو حوادث أخرى للعاملين فى المهابط مع تفتيش الزراعة .

٢ — لجنة الإشراف على المهبط :

تشكل وفقاً للتعليمات التنفيذية للطيران الزراعى . وأهم مسئوليات هذه اللجنة :

(أ) ضمان وصول الجرعة المقررة للفدان ، لهذا تجب مراعاة الآتى :

- فحص المبيدات الواردة للمهبط مع تخزينها بعيداً عن أشعة الشمس .
- مراقبة عملية الخلط ، والتأكد من ضخ محلول الرش إلى حزان الطائرة بالحجم المقرر للطلعة الواحدة .
- فحص البشابير ، والتأكد من عدم وجود بشابير مسدودة ، واختيار معدل تصرف المحلول من البشابير ، مع التنبيه على الميكانيكى بتنظيف البشابير كل طلعتين أو ثلاث على الأكثر .

(ب) تنظيم العمل لحسن الأداء والمتابعة :

- إعداد خط سير العمل اليومى للطائرة بالاشتراك مع الطيار فى اليوم السابق للرش ، على أن تحدد تجميعات كل طلعة على حدة ، ويرقم عدد الطلعات بمعرفة الطيار ، بحيث يكون عدد الطلعات اليومية للطائرة يغطى أدائها اليومى وأكثر ، مع ضرورة توقيع خط السير من الطيار ، حتى إذا خالف خط السير يمكن للوزارة توقيع الغرامة المقررة فى العقد . ويبلغ خط السير إلى مفتش الزراعة بالمركز ، ووكيل المكافحة ، وضابط الاتصال ، ولجنة الرقابة الأرضية ، وكذا مندوب النحالة لحماية النحل حسب التعليمات ، ومفتش بيطرى المنطقة لاتخاذ الاحتياطيات الوقائية اللازمة .

ــ تلقى ملاحظات الرقابة الأرضية أولاً بأول ، وإخطار الطيار بها للعمل على تلافيها . ويتوقف هذا على كفاءة ضابط الاتصال ، مما يحتم توفير انتقال له (موتوسيكل) .

ــ إيقاف الرش إذا زادت سرعة الريح عن ١٣ كم/ساعة ، أو قلت نسبة الرطوبة النسبية عن ٥٠٪ ، أو زادت درجة الحرارة عن ٣٥ م° . ويستدل على ذلك بأجهزة القياس المختلفة . ويمكن الرجوع للطيار لمعرفة سرعة الريح إذا لم تتوفر أجهزة القياس الخاصة بها .

ــ استلام تقرير يومى من الطيار موضحاً به المساحة التى تم رشها ، والمساحات التي تعذر رشها ، ومطابقة هذا التقرير على تقرير الرقابة الأرضية ، علماً بأنه فى حالة وجود مخالفات فى عملية الرش طبقاً لتقرير الرقابة الأرضية بأنه يتحتم تبليغهاكتابة إلى رئيس الطيارين خلال ٤٨ ساعة من عملية الرش ، حيث إنه لن ينظر إليها بعد انقضاء هذه المدة طبقاً للعقد .

ــ اتخاذ إجراءات رش المساحات التى تعذر على الطيار رشها بالوسائل الأرضية فى نفس اليوم أو اليوم التالى على الأكثر .

(جـ) لجنة المراقبة الأرضية :

وتشكل حسب التعليمات التنفيذية للطيران الزراعى . وأهم مسئوليات هذه اللجنة الآتى :

١ ــ متابعة كفاءة عمليات الرش ، ولهذا يجب أن تراعى هذه اللجنة الآتى :

ــ التأكد من وضع الأعلام فى المناطق التى سترش بعرض مجر الرش التى تبلغ به المديرية على ضلعين متعامدين من التجميعة على شكل حرف L ، ويوضع العلم من البداية على بعد يعادل نصف عرض مجر الرش والأعلام التالية على أبعاد عرض مجر الرش الفعلى ، على أن تنزع هذه الأعلام عقب الرش مباشرة ، حتى لا يقع الطيار فى خطأ تكرار رشها مرة أخرى .

ــ التأكد من ارتفاع الطائرة أثناء الرش ، والذى يجب ألا يقل عن مترين ولا يزيد عن ٣ أمتار بين حامل البشابير وسطح النباتات .

ــ إخطار رئيس المهبط بأية ملاحظات عن عملية الرش للعمل على تلافيها مع الطيار .

ــ إعداد تقرير يومى عن الرش طبقاً للنموذج المعد لذلك ، على أن يبلغ هذا التقرير إلى رئيس المهبط ، حتى يمكن مطابقته على تقرير الطيار ، وبالتالى التبليغ عن أية

مخالفات فى المدة المحدودة ، ووفقاً لما سبق الإشارة إليه مع إعداد بيان بالمساحات التى تعذر رشها فى كل تجميعة ، وعمل ترتيب رش هذه المساحات بالآلات الأرضية فى نفس اليوم أو اليوم التالى على الأكثر .

ــ التأكد من ملاءمة سرعة الريح ، وإخطار لجنة المهبط لإيقاف الرش إذا زادت سرعة الريح عن ١٣ كم/ساعة .

ــ وضع أعلام مميزة على حدود المراكز والمحافظات ، حتى يتعرف الطيار على حدود مناطق العمل .

٢ ــ تنفيذ الاحتياطات الوقائية لسلامة الإنسان والحيوان :

ــ التنبيه مشدداً ، مع التأكد من عدم تواجد الأولاد أو الزراع أو الحيوانات فى الحقول التى ترش ، وعدم تغذية المواشى على النباتات والحشائش المرشوشة لمدة ثلاثة أسابيع على الأقل .

ــ توعية الأهالى بعدم التعرض للطائرات أثناء الرش بالقذف بالطوب حفاظاً على سلامة الطائرات والطيارين ، ولتحمل الدولة تعويضات الشركات على التلفيات التى تنجم من ذلك .

ــ وضع إعلام ذات لون أحمر على المناحل وأبراج الحمام والأماكن الممنوع رشها ، حتى يتفاداها الطيار .

الصعوبات التى تواجه الاستخدام الأمثل للرش الجوى

أثبتت الدراسات التطبيقية فى مجال استخدام الرش الجوى أن هناك ثلاثة عوامل رئيسية تؤثر على نتائج مكافحة الآفات الزراعية ، وهى :

١ ــ اختيار المبيد المناسب .

٢ ــ الاستخدام السليم لهذا المبيد .

٣ ــ تحديد التوقيت الأمثل لإجراء عملية المكافحة .

ولقد لوحظ فى السنوات الماضية أن هناك العديد من المبيدات ذات درجة عالية من الفاعلية لبيولوجية ، لكن سرعان ما تتدهور فاعليتها فى القضاء على الآفات ، وذلك يرجع لعدة أسباب ماصة بقصور الاستخدام الأمثل لرش المبيدات بالطائرات ، وهى :

١ ــ كثرة العوائق المنتشرة بشكل متزايد وعشوائى فى الحقول ، ابتداء من (أسلاك الضغط العالى والمتوسط) والأشجار العالية ــ النخيل وبعض المبانى المجاورة للحقول .

٢ ــ صغر حجم التجميعات المراد رشها ، ويرجع ذلك لصغر الحيازات ، وعدم الالتزام بالدورة الزراعية ، حيث ينص عقد وزارة الزراعة مع جميع الشركات العاملة بالرش

نظريًا ، على ألا تقل المساحة المراد رشها عن ٢٠ فداناً ، حيث إن متوسط سرعة تشغيل الطائرات ثابتة الجناح العاملة فى رش القطن يتراوح من ١٤٠ ــ ١٦٠ كم/ساعة . وهناك صعوبات فى تطبيق هذا البند فى العقد ، حيث يتم عمليًا رش تجميعات تصل إلى ٥ أفدنة ، مما يسبب عدم انتظام توزيع القطرات توزيعًا متجانسًا ومنتظمًا ، بل وانجراف معظم المبيدات نحو محاصيل أخرى ، مما يعرض البيئة لأخطار التلوث بالمبيدات .

٣ ــ عدم تقيد الطيار بالارتفاع المحدد للرش ، وهو ٣ م نتيجة الظروف الصعبة المشار إليها فى البندين ١ ، ٢ ، مما ينعكس أيضاً على كفاءة عملية المكافحة ، وكفاءة توزيع القطرات .

٤ ــ نتيجة لعقبات متنوعة تمر بها كل من شركة الطيران ومديريات الزراعة فى التنفيذ على سبيل المثال :

(أ) عدم توفر وقود .

(ب) عدم توافر مبيدات لسبب أو آخر .

(جـ) كثرة سرعة الرياح عن المعدل المطلوب .

(د) دخول مناسبات (أعياد ــ إجازات) .

(هـ) تأخير ترخيص الطيارين بالطيران ، خاصة فى الرشة الأولى .

لكل هذه الأسباب تعمل الشركة بالاتفاق مع مديرية الزراعة على ضغط برنامج الرش ، حتى ينتهى فى فترة الـ ١٢ يوماً المحددة بالعقد ، وذلك على حساب عمل الطائرات والطيارين بعدد ساعات أكثر من المحدد كتعليمات الطيران المدنى وهى ٤ ساعات/ يوم رش للطيار بطائرة تحمل مواد كيميائية سامة ، حيث إن زيادة ساعات العمل عن ذلك تعتبر إجهاداً واقعاً على الطيار من الممكن أن يؤثر على سلامته ، وسلامة الطائرة ، وسلامة عملية المكافحة نفسها ، حيث يدخل الطيار فى ساعات عمل تكون درجة الحرارة فيها أكثر من ٣٢°م ، مع انتشار تيارات الحمل الصاعدة من التربة والتى تعمل على ارتفاع الضغط البخارى للقطرات ، فتقل أحجامها وأعدادها اللازمة للإبادة ، ولا يصل فى بعض الأحيان من غطاء الرش بالذات فى الوجه القبلى إلا نسبة ١٠٪ فقط على النباتات ، والباقى فاقد بالانجراف والتبخير .

٥ ــ عدم وضع الأعلام لتحديد عرض مجر الرش الفعال Effective swath width وإذا وضعت توضع على مسافات مخالفة للعرض المتفق عليه فى المعايرة ، ويكون من نتيجة ذلك تضليل الطيار ، وعدم تحديد المنطقة بين كل حجرة وأخرى ، مما يتسبب عنه.ترك أشرطة من

الحقول لا يصل إليها رش ، أو تصل إليها جرعات أقل من مميتة ، وتكون بؤر إصابة لديدان اللوز وديدان ورق القطن ، أو وجود أشرطة مرشوشة مرتين Over dose قد تسبب حرقاً للنباتات وخسارة للمبيدات .

٦ ــ عدم تدريب رجال الرقابة الأرضية على الحكم السليم والعملى على كفاءة عملية الرش ، حيث تقتصر على الرؤية العينية للرش ، وكثيراً ما تخطىء .

٧ ــ أحياناً تضاف الأسمدة إلى المبيدات المراد رشها فى طلعة واحدة ، وأحياناً يحدث تفاعل بينهما يؤدى إلى انخفاض كفاءة كل من السماد والمبيدات معاً ، حيث تتكون المخلبيات والأسمدة الورقية من مواد معدنية ، ويسبب خلطها مع المبيد فى ظروف الحرارة العالية انسداداً فى القنوات المؤدية لأجهزة التجزىء نتيجة رواسب أو تفاعلات حدثت بين المركبات تعمل على تغيير الضغط ، وتسبب أعطالًا فى طلمبة ضخ المحلول ، وتعوق تنفيذ البرنامج على أكمل وجه .

٨ ــ لا يجب استخدام مبيدات قابلة للبلل تحت نظام البشابير الهيدروليكية ، حيث إن أقطار فتحات البشابير العاملة بذلك النظام تصل إلى ٠,٢ ــ ٠,٨ ملليمتر ، فتؤدى إلى حدوث انسداد وتعطيل فى تجزىء السائل . وفى حالة استخدام المبيدات تحت هذه الصور تستخدم البشابير الدورانية ، أى التى تعمل بالقوة الطاردة المركزية ، مثل : (AU—3000) ، (AU—5000) ، Mini Spin ، حيث لا تتأثر تلك الأجهزة بالمعلقات .

٩ ــ يتجه العالم الآن إلى الاقتصاد فى حجم الرش ، حيث يوفر فى تكاليف رش الفدان ، ويقلل من جهد العاملين ، ويرفع من معدلات إنتاجية الطائرات ، ويوفر فى أعدادها . ويمكن النزول بحجم الرش فى القطن من ١٠ لتر/ فدان إلى ٥ لتر/فدان ، بشرط تطبيق المبيدات فى صورة مستحلبات تحت نظام البشابير الهيدروليكية الشائعة ، دون إضافة أسمدة ورقية .

١٠ ــتعرض شغالات نحل العسل عند تجولها لجمع الرحيق من أزهار القطن ونفوق بعض المواشى نتييجة التغذية على نباتات ملوثة بالمبيدات ، أو نتيجة للتعرض المباشر لقطرات الرش .

١١ ــعدم وجود معمل لتكنولوجيا الرش الجوى يواكب حركة تكنولوجيا الرش فى العالم ، ويتابع آخر تطورات وتصميم وحدات التجزىء (البشابير) ، حيث إنها العامل المؤثر فى كفاءة عملية المكافحة . كما لا توجد كوادر مؤهلة على مستوى الجمهورية لمتابعة وتقييم كفاءة الرش ، والكشف الدورى على وحدات التجزىء بأسلوب علمى .

القســـم الثـــانى

التخصص والعلاقة بين التركيب الكيميائى والفاعلية

الفصل الأول : الأهمية الاستراتيجية لتخليق وتوفير مبيدات كيميائية متخصصة .

الفصل الثانى : العلاقة بين التركيب الكيميائى والتأثير البيولوجى ضد الآفات .

الفصل الأول

الأهمية الاستراتيجية لتخليق وتوفير مبيدات كيميائية متخصصة

أولاً : مقدمة .

ثانياً : أساسيات الفعل المتخصص للمبيدات الحشرية .

الفصـل الأول

الأهمية الاستراتيجية لتخليق وتوفير مبيدات كيميائية متخصصة

أولًا : مقدمـة

تناولنا فى الباب الأول الأهمية الاقتصادية لمبيدات الآفات الكيميائية . وتم التنويه بإيجاز عن الصعوبات التى تواجه الكشف عن أى مبيد جديد من حيث ضآلة واحتمالات النجاح (١ : ٥٠٠,٠٠٠) ، وطول المدة (١٠ سنوات على الأقل) ، وطبيعة الاستثمار المحفوف بالمخاطر ، والتكلفة (٣٠ مليون دولار لكل مركب) ، وصعوبة الاختبارت التوكسيكولوجية على الكائنات الراقية (إنسان – حيوان – طيور – أسماك .. إلخ) ، وازدياد القيود على اختيار نوعيات معينة من الكيميائيات تحقق الفائدة بأقل ضرر ممكن على البيئة . وفى النهاية يجب عدم إغفال ماقد يتعرض له المركب الجديد بعد هذه الخطوات الشاقة والمضنية فى ظروف غير عادية (تكوين سلالات مقاومة من الآفات – حدوث تأثيرات سامة على الإنسان أو الحيوان .. وغيرها ، وكذلك الكشف عن إحداثه للأورام السرطانية أو غيرها من التأثيرات الجانبية الضارة غير المرغوبة) . وكما سبق التأكيد .. فإن المكافحة الناجحة للآفات المستهدفة تتطلب اختيار المادة المناسبة بالتركيز المناسب فى التوقيت المناسب بالطريقة المناسبة على الآفة المستهدفة ، وهذا يمثل أكبر التحديات فى هذا السبيل ، فالمشكلة فى مصر وغيرها من الدول النامية تتمثل فى سوء التطبيق بدرجة أكبر مما يتسبب عنه عدم اختيار المبيد المناسب . وفى هذا المقام لايجب أن نغفل العامل الاقتصادى وأهميته فى تحديد مدى نجاح المبيد الجديد . وهذا هو التحدى الأكبر للعاملين فى مجال تخليق وتطوير واستخدام المبيدات الكيميائية .

وهناك العديد من العوامل غير المحسوبة أو الخارجية تلعب دورًا كبيرًا فى حساب اقتصاديات مكافحة الآفات ، وعلى سبيل المثال لا الحصر تكاليف استخدام المبيدات (التطبيق) ، وكذلك الآثار الجانبية الضارة ، سواء الحادة أم المزمنة للإنسان وغيره من الكائنات الحية ، والإخلال بالتوازن البيولوجى الطبيعى ، وهذه لاتضاف لتكلفة المبيد بصورة مباشرة . وحتى وقت قريب لم تكن لهذه

الاعتبارات أهمية ، حيث كانت المعلومات المتوفرة على التأثيرات الضارة للمبيدات غير كافية نتيجة للمعايير التى كانت سائدة فى ذلك الوقت ، أو كرد فعل مباشر لفلسفة القضاء على الآفات ، دون الاهتمام بأية نواح أخرى عند اتخاذ قرار البدء فى تخليق مركب جديد أو تطويره وتسويقه فى مختلف بلاد العالم . ومن هذا المنطلق تحددت مواصفات المادة الكيميائية التى يمكن أن تحقق نجاحًا فى عالم مكافحة الآفات على أساس شدة الفعالية ، وتعدد مجالات الاستخدام ، ورخص التكلفة ، والثبات المناسب . وفى كثير من الأحيان يحتفظ بمركبات ذات درجة تخصص وكفاءة عالية فى الأرشيف لأسباب تتعلق باقتصاديات التكلفة وضيق مجالات الاستخدام . ويمكن الاستدلال على أهمية هذه الأولويات بوضوح بإلقاء نظرة سريعة على مواصفات المبيدات الحشرية الأكثر انتشارًا واستعمالًا فى الوقت الحالى . وفى الجدول رقم (١ – ١) دونت أسماء وبعض صفات ١٨ مبيدًا حشريًّا تم إنتاجهم فى الولايات المتحدة الأمريكية بكميات كبيرة جدًّا وصلت إلى ٢ مليون رطل عام ١٩٧١ (Johnson عام ١٩٧٢) . والمعايير الموجودة فى الجدول تتضمن الجرعة النصفية القاتلة ج ق ٥٠ عن طريق الفم أو الجلد للفئران كمثال للثدييات ، بما فيها الإنسان ، وكذلك دليل مجابهة الآفات الذى وضعه العالم الكبير (Metcalf عام ١٩٧٢) كمعيار للسمية على الكائنات غير المستهدفة مثل : الأسماك ، والطيور ، ونحل العسل ، وغيرها ، وكذلك الثبات فى البيئة (نصف فترة الحياة) ، والسمية على الثدييات . وهذا الدليل المعروف بالاسم « دليل مجابهة الآفات Pest Management index » له ثلاث درجات تتراوح بين الرقم ٣ (الأكثر ملاءمة) ، والرقم ١٥ (الأقل ملاءمة) . وأية محاولة لتقسيم المركبات وتحديد أيهما يسبب خطورة ، وأيهما لايحدث الضرر على هذا المعيار تعتبر غير دقيقة حيث إن الخطر يختلف تبعًا لطبيعة الاستخدام ، ومن ثم وضعت معايير أخرى للتقسيم أكثر قبولًا ، كما هو موضح فى جدول رقم (١ – ٢) . وبنيت الدرجات الأربع لأخطار التسمم والضرر على أساس المستويات التى أقرتها وكالة حماية البيئة الأمريكية ، ونص عليها القانون الفيدرالى لحماية البيئة من أخطار المبيدات عام ١٩٧٣ .

ومن جدول (١ – ١) يتضح أن ٣٩٪ من المركبات الشائعة تعتبر عالية أو ذات خطورة نسبية على أساس معيار السمية عن طريق الفم ، بينما كان ٢٨٪ من المركبات مأمون الاستعمال بدرجة كبيرة ، ووصلت النسب عن طريق ملامسة المبيد للجلد ٣٤٪ ذات خطورة وتحدث أضرارًا ، و٢٢٪ مأمونة الاستعمال جدًّا . وعلى الأقل فإن ٤٠٪ من المركبات ذات صفات تحول دون اشتراكها فى برامج مجابهة الآفات من وجهة النظر العملية . ومن سوء الطالع أن هناك نقصًا كبيرًا فى مجال سمية هذه المبيدات للحشرات النافعة . وهناك من يقول إن المركبات الموجودة فى جدول « جونسون – ١٩٧٢ » هى مركبات قديمة وجدت فرصتها الكبيرة فى التسويق قبل أن توضع معايير التأثير على الكائنات غير المستهدفة ، ولابد من إحلالها بوسائل أكثر كفاءة . وهذا الأمر يجانبه الصواب ، حيث بلغت نسبة المواد الضارة فى المتوسط إلى ٣٠٪ فى السنوات الثلاثين الأخيرة ، وتعنى نسبة الـ ٤٠٪ (مركبات خطيرة) أن المركبات العالية السمية شديدة الضرر فرصتها أكبر فى مجال مكافحة

جدول (١ - ١) : الصفات التوكسيكولوجية للمبيدات الحشرية ذات الانتاج العالى فى أمريكا ١٩٧١ .

المركـــب	الجرعة النصفية القاتلة ملليجم/كجم على الفئران		
	عن طريق الفم*	عن طريق الجلد =	دليل مجابهة الآفات +
ألدرين	٥٥	٩٨	١٣,٠
أزينوفوس - ميثايل	١٠ - ١٨	٢٢٠	١٠,٠
أزودرين	٢١	١١٢	—
بكس	١٠٥٠	°٤٠٠	—
كارباريل	٥٤٠	أكثر من ٤٠٠٠	٧,٠
كاربوفيوران	٨ - ١٤	°٨٨٥	١٢,٠
كلوردين	٥٧٠	٥٣٠	٧,٣
باسانيت	٢ - ١٠	٤,١	—
د.د.ت	١١٣	٢٥١٠	١٠,٧
ديازينون	٣٥٠	٤٥٥	٩,٧
داى سلفوتون	١٢,٥	٦,٠	١١,٣
دورسبان	١٣٥	٢٠٢	٩,٧
هبتاكلور	١٣٠	٢٥٠	١٢,٧
ملاثيون	١٣٧٥	أكثر من ٤٤٤٤	٥,٣
ميثوكسى كلور	٦٠٠٠	أكثر من ٦٠٠٠	٥,٣
ميثايل باراثيون	٩ - ٤٢	٦٧	٩,٧
باراثيون	٦ - ١٥	٦,٨	١١,٠
توكسافين	٦٠	٧٨٠	١٠,٠

* عن Johnson عام ١٩٧٢
= عن Gaines عام ١٩٦٩
O على الأرانب وليس الفئران
+ عن Metcalf عام ١٩٧٢

الآفات ، بالمقارنة بالمواد المأمونة .

وهذه المعايير تثير الشكوك حول مبيدات الآفات ، ولاتترك للاطمئنان أرضًا صلبة فى وجدان الناس ، بالرغم من فائدتها التى لاتنكر ، حيث إن المبيدات ، خاصة الخطيرة ، وهى إن كانت قليلة

جدول (١ - ٢) : تقسيم المبيدات الحشرية العالية الإنتاج على أسس إحداث الضرر (١٩٧١) .

مستوى الخطورة	ج ق ٥٠ عن طريق الفم		ج ق ٥٠ عن طريق الجلد		دليل مجابهة الآفات	
	المدى	النسبة المئوية	المدى	النسبة المئوية	المدى	النسبة المئوية
ضار جدًا	أقل من ١٠	١٧	أقل من ٤٠		أكبر من ١٢	١٣
ضار نسبيًا	١٠ - ٥٠	٢٢	٤٠ - ٢٠٠		١٠ - ١٢	٢٧
مأمون نسبيًا	٥٠ - ٥٠٠	٣٣	٢٠٠ - ٢٠٠٠		٨ - ١٠	٣٣
مأمون جدًا	أكبر من ٥٠٠	٢٨	أكبر من ٢٠٠٠		أقل من ٨	٢٧

العدد ، إلا أنها تؤدى إلى موت الإنسان وإحداث الضرر به تحت أحسن الظروف ، علاوة على التأثيرات الضارة المتعددة التى تحدث للبيئة . ولايمكن الإلمام بأبعاد التأثيرات كلية . وتظل التسممات العرضية مشكلة تجابه العالم أجمع . ومازال هناك الكثير لنتعلمه فى مجال معرفة العوامل الخارجية (العرضية) التى تجابه استخدام المبيدات كما حدث عند إحلال الباراثيون ومشتقاته محل الـ د . د . ت ، حيث تم إحلال مركب شديد الخطورة على البيئة نتيجة لثباته العالى بها ، وللأسف أدخل مركب جديد شديد الضرر على الفقاريات ، خاصة من جهة السمية الحادة ، علاوة على تأثيره الضار على الحشرات النافعة . وهذا المثال يزعزع ثقة الناس فى تتابع إدخال المبيدات ، ويخطو بالقوانين المنظمة لتداولها خطوات إلى الوراء .

ومن حسن الحظ أنه أصبح هناك اقتناع كامل فى السنوات الأخيرة على ضرورة التوصل إلى مركبات ذات تخصص عال أو معقول ، وذات ثبات محدود فى البيئة ، وهذا يتمشى مع ماهو معروف من طول المدة بين مرحلة البحث المعملى والتطبيق الحقلى ، مما يعطى الفرصة لتحقيق الهدف المنشود . وإذا حدد الهدف فى البداية على أساس اكتشاف وتطوير مبيدات متخصصة ، فإنه يبرز سؤالان تجب الإجابة عليهما أولًا :

(١) ما هو نوع التخصص المطلوب لتحقيق الهدف ؟

(٢) ما هى الاستراتيجية اللازمة للوصول إلى أو الاقتراب من الهدف ؟

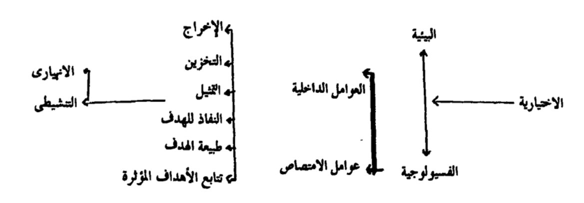
ومن البديهى أننا لانستهدف الوصول إلى مركب فعال ضد آفة واحدة أو نوع واحد من الآفات ، ولو أنه يوجد عدد محدود من الآفات التى تحدث ضررًا اقتصاديًا ، ومن ثم يمكن مكافحتها بهذا المبيد ، مع احتمالات كبيرة لتغطية التكاليف . واحتمال المخاطرة كبير جدًا ، حيث تنتهى فرصة المركب تماما إذا تغيرت الظروف المحيطة والمتعلقة بإثبات كفاءة وضرورة استخدامه ، مثل : ظهور

سلالات مقاومة من الآفة المستهدفة تقاوم فعل المبيد ، أو إدخال وسائل أخرى فى المكافحة تؤدى إلى إيقاف استخدام المبيد الفردى التأثير ، يضاف إلى ذلك أن معظم المحاصيل تصاب بمجموعة من الآفات ، من بينها واحدة أو اثنتان تمثلان الخطر الأكبر ، وبناء عليه .. فإن فلسفة استخدام مركبات مختلفة التخصص ضد كل آفة منها يعتبر اتجاهًا مرفوضًا من الوجهة الاقتصادية والعملية ، ومن ثم يندر وجود المركبات وحيدة التأثير « Monotoxic » ، وهى غير مرغوبة فى أية برامج للتقييم الحيوى . ومن هذا المفهوم يتركز البحث عن المركبات التى تنهار بيولوجيا ، والتى تمتد فعاليتها على مستوى العائلات الحشرية ، ثم تأتى المرحلة التالية التى تفضل المركبات فيما بينها على أساس التأثيرات الثانوية أو الجانبية بهدف الوصول للمركبات الأكثر أمانًا للإنسان وغيره من الفقاريات والنباتات والكائنات الدقيقة ، وهذا يترك الحشرات النافعة ، دون أية أضرار لمجابهة حالات الإصابة الوبائية . ومثل هذه المركبات لابد أن تختلف فى الفعل الاختيارى فيما بينها على الآفات المستهدفة مكافحتها تبعًا لمواصفات المركب ، ومن ثم يمكن إدخال المركبات ذات الصفات المناسبة فى برامج المكافحة المستنيرة المتكاملة ، أو استخدامها بأسلوب قادر على إظهار تخصصها العالى والمحدود .

ولقد اقترح الباحث Ripper ومعاونوه عام ١٩٥١ طريقة لتحقيق الفعل الاختيارى أو التخصصى فى المبيدات الحشرية ، ومازال هذا التقسيم سارى المفعول .

والشكل (١ــ١) : يوضح جميع العوامل التى إذا اختلف تاثيرها على نوعين من الكائنات الحية تحدث الاختيارية ، ومن ثم تكون الاختيارية ناتجة عن أحد العوامل المذكورة ، والتى يمكن معرفتها فيما عدا طبيعة التأثير (الهدف) ، وتتابع حدوث الضرر على هذا الهدف ، حيث إن المعلومات فى الحشرات قاصرة بدرجة كبيرة عنها فى الثدييات ، خاصة فى مجال السمية الحادة .

والاختيارية البيئية « Ecological Selectivity » تستهدف استخدام الكيميائيات غير المتخصصة تحت ظروف يكون تعرض الكائنات غير المستهدفة قليلًا بقدر الإمكان . ويمكن تحقيق ذلك عن طريق الاختيار المناسب لميعاد ومكان الاستخدام ، وكذلك رش مستحضرات خاصة ، مثل الكبسولات أو المضاف إليها مواد جاذبة أو طعوم ، بالإضافة إلى المركبات ذات الخواص الكيميائية المتميزة ، كالفعل الجهازى . وللأسف الشديد لاتوجد دراسات بيئية كافية تسهل الوصول للاختيارية البيئية . أما الاختيارية الفسيولوجية Physiological Selectivity ، فتتمثل فى مقدرة الكائنات غير المستهدفة على تحمل المبيد عند التعرض له فى الوقت الذى تقتل الكائنات المستهدفة نتيجة للاختلاف فيما بينها فسيولوجيًا وبيوكيميائيا ، وهذا يعرضنا مرة أخرى لاختيارين لتحقيق الحصول على مركبات ذات تخصص فسيولوجى :



شكل (١ - ١) : العوامل التى تحدد إختيارية المبيد .

الاختيار الأول يتمثل فى البحث عن تركيبات جديدة تمامًا من وجهة اختلاف طرق التأثير فيما بينها Mode of action ، وهنا يكون مجال البحث واسعًا جدًّا ، ويرتكز على المعلومات المتوفرة عن أماكن تأثير السموم المختلفة ، خاصة الاختلافات فيما بينها فى عملية التمثيل فى المجاميع المستهدفة وغير المستهدفة .

الاختيار الثانى يتمثل فى البحث عن إمكانية تحوير المجاميع العامة المتاحة من المبيدات بما يحسن من صفة الاختيارية ، وهنا يكون مجال البحث ضيقًا جدًّا ، لأنه يتطلب تحويرات فى التركيب الجزيئى للمركبات المعروفة .

وهناك العديد من العوامل التى تحدد مجال الاتجاه نحو أحد الاختيارين . ومن بين تلك التى تشجع الاتجاه الأول هو : (١) احتمال تحقيق درجة عالية من التخصص إذا تم اختيار هدف التمثيل بدقة . (٢) ظروف أفضل لاحتكار المجموعات الجديدة من المبيدات . (٣) سرعة التخلص من ظاهرة المقاومة بإدخال مركبات جديدة ذات تركيب كيميائى جديد . وهناك نقطة غير مشجعة فى هذا الاتجاه ، وهى وجود العديد من المركبات المتخصصة عالية الكفاءة بالمقارنة بالمركبات المستخدمة فعلًا ، ولكن لظروف مختلفة لم تنجح فى إدخالها فى برامج المكافحة كبديلات للمركبات المعروفة . ومن العوامل التى تشجع الاختيار الثانى : (١) إثبات كفاءة واقتصاديات المركبات المستخدمة . (٢) صعوبة الحصول على المعلومات المتعلقة بالسمية والتمثيل والعلاقة بين التركيب الكيميائى والفعالية والمخلفات والتفاعلات مع البيئة بالنسبة للمركبات الجديدة . (٣) انخفاض تكاليف الكشف والإنتاج ، وقلة خطورة الاستثمار لمركبات شبيهة بما هو موجود فعلًا . (٤) صعوبة وطول مدة

الحصول على مركبات جديدة ، علاوة على التكاليف الباهظة التى ترفضها معظم جهات الاستثمار فى مجال صناعة المبيدات . ومجمل القول أن كلا الاختيارين لهما مميزات مشجعة وأخرى غير مشجعة ، ومن هذا المنطلق فإن اختيار التركيبات الجديدة يصلح للاستثمار على المدى البعيد ، بينما تطوير المركبات الموجودة فعلًا يصلح للمدى القصير .

ويمكن الحصول على المركبات العالية التخصص بطريقة عشوائية من خلال برامج التقييم الأولية ، أو من خلال البرامج المخططة جزئيًا أو كليًا ، وهذا يتوقف على درجة وأهمية المعلومات المتاحة عن الأنظمة التوكسيكولوجية التى يمكن للباحث التخمين بأن المركب مجال الدراسة يعمل عليها . وتجدر الإشارة إلى أن معظم المبيدات الحشرية المتخصصة الموجودة فى الوقت الحالى تم الكشف عنها عشوائيًا ، أما مجال تخطيط الحصول على مركبات فعالة ، فمازال فى مراحل بعيدة عن متناول إمكانيات الباحثين ، ولو أن هناك مايشير إلى حدوث بعض التحسن فى هذا الموقف . وينحصر إسهام البرامج المخططة فى تحسين أساليب تقييم كفاءة المركبات تجاه الهدف المنشود .

ثانيًا : أساسيات الفعل المتخصص للمبيدات الحشرية

تتمثل المشكلة الأساسية للسمية الاختيارية فى إيجاد وسائل تقتل الآفات ولاتضر بالأصدقاء ، والمقصود بالآفات أو الأعداء فى هذا المقام قد يكون الحشرات ، أو الثدييات ، أو الفطريات ، أو الفيروسات ، أو البكتيريا ، أو الحشائش ، أو البروتوزوا . والمقصود بالأصدقاء : الإنسان وحيواناته المستأنسة ، والنباتات ، والكائنات الصغرى التى تخدمها ، مثل : النحل ، والطفيليات . والمفترسات . وعندما يتسمم أى كائن حى تحدث سلسلة معقدة من المراحل هى :

١ – وصول المبيد للجسم ، وهذا يتوقف على طريقة التطبيق والنفاذية .

٢ – التمثيل ، وهذا يشمل عمليات التنشيط والهدم للمبيد المستخدم .

٣ – التخلص من المبيد عن طريق الإخراج أو التخزين .

٤ – النفاذ إلى مكان إحداث التأثير .

٥ – مهاجمة الهدف عن طريق الارتباط أو التفاعل أو تلف الهدف .

وهذه السلسلة مجرد جزء من أسباب التسمم الكلى ، لذلك يطلق عليها تطور حدوث الضرر البيوكيميائى فى منطقة معينة من جسم الكائن ، وبعدئذ تحدث تغيرات طبيعية وحيوية كيميائية تؤدى إلى ظهور أعراض الموت . وعلى سبيل المثال .. فإن المبيدات الفوسفورية تحدث الضرر الأولى نتيجة لتثبيط نشاط إنزيم الكولين إستريز ، وهذا يؤدى إلى شلل الجهاز التنفسى عن طريق التأثيرات على الجهاز العصبى المركزى أو الطرفى ، ثم يتبع ذلك الموت بالاختناق . والسلسلة بعد الضرر الأولى تعرف بتتابع حدوث الضرر الحيوى الكيميائى . وبناء على ذلك .. يمكن أن يعزى إختلاف السمية

بين نوعين من الكائنات إلى الاختلاف فى درجة تأثير العوامل الخمسة المذكورة أعلاه فى إحداث الضرر ، أو نتيجة لتطور وتتابع هذا الضرر .

ولقد أشار الباحث Stern ومعاونوه عام ١٩٥٩ إلى أن المبيد المتخصص هو الذى يقتل أفراد الآفة ، دون أى ضرر على معظم الكائنات الأخرى الضارة والنافعة من خلال اختلاف الفعل السام على الأنواع المختلفة ، أو عن طريق تجهيزات المركب أو الجرعة ، وميعاد التطبيق وغيرها من العوامل المرتبطة بالمركب نفسه . وفى عام ١٩٦٤ أشار الباحث Bartlett إلى أن المقصود بالتخصص والاختيارية هو مقياس مقدرة المعاملة على الحفاظ على الأعداء الطبيعية من جانب ، والقضاء على الآفات من جانب آخر . وهذا التعريف يعبر عن الاختلافات بين ما يوائم الآفة والأعداء الحيوية عندما يتعرضان معًا للمبيد الواحد . وهناك أمل كبير فى أن تتطور البحوث فى هذا الاتجاه ، بحيث يمكن إدخال مجموعة يطلق عليها « Selectophore » ، أو مجموعة تحقيق التخصص والاختيارية على الجزىء . ويفيد هذا الاتجاه فى إيقاف أو تشجيع تفاعل معين خلال عمليات تمثيل المركب ، مما يحقق الاختيارية ، ولو بمجرد إضافة أو إحلال مجموعة ، أو حتى ذرة فى المكان الصحيح من الجزىء . وعلى النقيض يصبح من الصعب إنجاز هذا الاتجاه إذا كانت الخواص الطبيعية للمركب مسئولة عن سلوكه فى الكائن محل الاختيار . وسنتناول فيما يلى – وباختصار شديد – إبراز الدور الذى يلعبه كل من العوامل الخمسة التى تؤثر على حدوث التخصص أو الاختيارية ، بما يساعد على فهم الكيفية والسبل التى يمكن عن طريقها تصميم جزيئات متخصصة .

١ – الاختلافات فى وصول المبيد لجسم الكائن الحى — Arrival in the body

بالرغم من أسباب التسمم الداخلية المعروفة ، فإن المركب يقتل العدو غير المرغوب فيه ، بينما يبقى على الصديق . ويتحقق ذلك إذا استخدم المبيد بطريقة تغطى العدو بدرجة أكبر ، وتجعله ينفذ داخل جسمه بمعدل أسرع وأكثر مما يحدث للكائن المراد الإبقاء عليه .

(أ) طريقة التطبيق كعامل يساهم فى تحقيق الاختيارية — Application

يعتبر هذا الطريق من أقدم الوسائل فى تحقيق الاختيارية ، ففى أثناء عمليات تطبيق المبيدات السامة تتخذ الاحتياطات بما يحقق وصول المبيد للآفة ، دون الرجل المشتغل بالتطبيق عن طريق لبس الملابس الواقية ، ومع هذا يحدث العديد من حالات التسمم العرضى ، مما يصعب من مهمة الكاتب فى إقناع القارىء بجدوى التطبيق وعلاقته بالاختيارية . وكما سبق التقديم بوجود الاختيارية البيئية ، حيث يختلف تأثير العوائل البيئية على الآفة وأعدائها الطبيعية ، كما توجد الاختيارية الفسيولوجية ، حيث تختلف فسيولوجيا الآفة الضارة عن الكائن النافع .

والسلوك الجهازى للمبيدات فى النباتات المعاملة يحقق الاختيارية إلى حد ما ، حيث يسرى المبيد فى العصارة النباتية ، وتضار الحشرات الثاقبة الماصة التى تتغذى عليه ، بينما تكون الأعداء الطبيعية

بمنأى عن ملامسة المبيد ، ولو أن هناك احتمالًا ضئيلًا أن تضار الطفيليات والمفترسات عند تعرضها للمبيد أثناء الرش ، أو عند تغذيتها على العوامل الحشرية المحتوية على المبيد فى جسمها ، ولو أن هناك أملًا كبيرًا أن يتعرض المبيد إلى عمليات تمثيل هدمى داخل العائل قبل تغذية الحشرات النافعة عليه . ولقد وجد العالم Ripper ومعاونوه عام ١٩٥١ أن المبيد الفوسفورى الجهازى ميبافوكس MipaFox يحقق الاختيار إذا استخدم فى التربة أو مياه الرى ، بينما تقتل الأعداء الطبيعية لحشرات المن على الكرنب إذا استخدم المبيد على النباتات مباشرة ، لأنه ليس للمركب تخصص فسيولوجى . ولقد حاول نفس الباحث استغلال عادات التغذية فى تحقيق الاختيارية لمركب الد.د.ت ، حيث أدت تغطية جزيئات المركب بالسليلوز السريع التحلل إلى التقليل إلى حد كبير من التسمم عن طريق الملامسة . والعامل الاقتصادى يحدد إمكانية التوسع فى هذا الاتجاه .

ولقد أمكن تقليل الضرر فى الثدييات عند إحلال استخدام المبيدات الملامسة ، ومع هذا حدثت حالات تسمم للطيور التى تغذت على ديدان ملوثة من الد.د.ت فى الأرض . ولقد ثبت أن المركب الفوسفورى الجهازى « Schradan » ذو تخصص فسيولوجى ، حيث لايؤثر بالملامسة ، بينما يحدث الضرر بعد امتصاصه داخل النبات . ويود المؤلفان الإشارة إلى مدى خطورة استخدام المبيدات الجهازية على المحاصيل التى تؤكل طازجة ، كالخضروات والفواكه ، لما تتركه من مخلفات سامة تضر بالإنسان وغيره من الكائنات الحية .

(ب) الامتصاص كعامل يساهم فى تحقيق الاختيارية Absorption

يجب التفريق بين نوعين من الاختيارية ، الأول ينتج عن عدم مقدرة المركب على النفاذية أو الامتصاص ، ومن ثم لايصل للهدف داخل الجسم ، وهذا نوع من الاختيارية الفسيولوجية يطلق عليه إختيارية الامتصاص « Absorptive Selectivity » . ولتحديد ذلك تجرى تجارب السمية خلال الجلد والفم والجهاز التنفسى ، بالمقارنة بالمعاملة المباشرة على الجسم ، أو الحقن فى الوريد ، أو فى تجويف الجسم . ولو حدثت الاختيارية بعد وصول المبيد داخل الجسم ، لأطلق عليها الاختيارية الداخلية Intrinsic Selectivity ، حيث يفقد المركب نشاطه نتيجة للتمثيل ، أو الإخراج ، أو غيره من الوسائل . وعوامل الاختيارية يحدث بينها تداخل مؤكد ، فالامتصاص البطىء للجسم تقابله سمية منخفضة ، ولذلك يمكن القول إن حماية الكائن من التسمم بالمبيد لاتحدث نتيجة لبطء الامتصاص كظاهرة مطلقة الحدوث ، ولكن تتوقف على درجة بطء الامتصاص . وبالرغم من الاختلاف الكبير بين طبيعة تركيب جلد الثدييات وجليد مفصليات الأرجل ، إلا أن المعلومات المتاحة عن العلاقة بين التركيب الكيميائى للمبيدات وقابليتها للنفاذية خلال هذه الأنسجة مازالت قاصرة . والجدول (١ـ٣) يوضح اختلاف سمية الد.د.ت فى الثدييات وبعض مفصليات الأرجل عن طريق المعاملة المختلفة .

جدول (١ - ٣) : تأثير طريقة المعاملة على سمية الد . د . ت على الثدييات والحشرات .

حيوان التجارب	الجرعة القاتلة النصفية LD_{50} ملليجرام/كجم *			
	عن طريق الجلد	فى الفم	فى تجويف الجسم	الحقن فى الوريد
الفئران الكبيرة	٣٠٠٠	٤٠٠	١٥٠	٥٠
الأرانب	٣٠٠ - ٢٨٠٠	٣٠٠	٢١٠٠	٥٠
بقة حشيشة اللبن	٤٠٩	٣٠١	٣١	
نحل العسل	١١٤	١,٧	٠,٢	
الخنفساء اليابانية	٩٣	٢٠٥	١٦٢	
الصرصور الأمريكى	١٠		٧	

* مأخوذ عن Negherbon عام ١٩٥٩ .

ومن هذا الجدول يتضح وجود اختيارية وتخصص واضح لفعل الد.د.ت بين الفئران والحشرات ، حيث تزيد سميته للحشرات كثيرًا ، عنه فى الثدييات نتيجة لاختلاف درجات الامتصاص بينهما . ولقد وجد نفس الشيء بالنسبة للمركبات الكلورينية الحلقية ، مثل الكلوردين . وتختلف الصورة مع المبيدات الفوسفورية العضوية ، حيث وجدت اختيارية بسيطة نتيجة للامتصاص ، لأن هذه المركبات تنفذ - وبسهولة - من خلال جليد الحشرات وجلد الثدييات . ويمكن التعبير عن إعاقة الجليد لدخول المبيدات المحبة للدهون (الفوسفورية) فى الحشرات عن طريق عامل النفاذية « P » « Permeability Factor » ، وهو عبارة عن ج ق ٥٠ (المعاملة السطحية) / ج ق ٥٠ (عن طريق الحقن) . وتكون قيمة هذا العامل أقل ما يمكن [١] إذا حدثت النفاذية بسرعة ، ففى الصرصور الأمريكى كانت قيم «P» هى ١,٢ للباراثيون ، و ١,١ للباراأوكسون ، و ٢,٧ للديازينون ، و ٢,٠ للدايمثوات ، و ١,٩ للأوكثيون . ولسوء الحظ نجد أن «P» لاتعبر عن النفاذية وحدها ، ولكنها ناتجه عن التداخلات بين النفاذية وتحطيم المركب وسرعة مهاجمة الهدف ويكون هذا العامل أكبر ما يمكنه فى حالة حدوث النفاذية ببطء شديد ، حيث يتكسر المركب بمجرد دخوله جسم الحشرة .

٢ - تمثيل المبيدات كعامل محدد فى تحقيق الاختيارية Metabolism

من المعروف أن التمثيل هو إحدى العمليات الداخلية التى تحدث للمبيد وتؤثر على سلوكه فى

الأنظمة الحيوية الكيميائية . وجميع المبيدات – وبدون استثناء – يمكن أن تنهار داخل أجسام الحيوانات ، ولو أن بعض المبيدات يحدث لها تنشيط ، أى تتحول إلى صورة أكثر نشاطًا فى مهاجمة الهدف . والهدم والتنشيط يحدثان فى مبيدات الفوسفات العضوية . ولتوضيح علاقة التمثيل بالاختيارية سنتناول أولًا المركبات السامة للحشرات غير الضارة بالثدييات ، ونخص بالذكر المركبات الفوسفورية المعروفة بالفوسفوروثيونات المحتوية على مجموعة (فو = كب) الضعيفة التأثير على إنزيم الكولين إستريز ، ولكنها تتأكسد بواسطة إنزيمات التأكسد ، خاصة الموجودة فى الكبد ، وتتحول إلى الفوسفات (فو = أ) ، وهى مثبطات قوية للكولين إستريز ، وتنهار كلا المجموعتين بإنزيمات التحلل المائى .

ولقد اتضح أن الفعل المتخصص قد يرجع إلى الانهيار السريع للمبيدات فى الأنواع غير الحساسة من الحشرات . ولقد بنى ذلك على أساس وجود عدد من ممثلات الملاثيون فى الحشرات ، بالمقارنة بما وجد فى الطيور والثدييات ، ولكن العالم O' Brien استنتج من تجاربه أن التوازن الموجود فى الحشرات بين الإنزيمات المنشطة والهادمة فى صالح تكوين المالأوكسون ، بينما فى الثدييات تتجه نحو زيادة الانهيار . ولقد وجد أن مبيد الأسيثيون Acethion سام للذباب ، وعديم السمية على الفئران والصراصير ، ومبيد الكورال سام للفئران الصغيرة ، عديم السمية للبقر والفئران الكبيرة . وهذا التخصص لايرجع لوجود أو غياب الإنزيمات ، ولكن كما سبق القول للتوازن بين الإنزيمات المنشطة والهادمة .

وبعد أن تم تطوير دراسة تمثيل المبيدات فى الحشرات والثدييات بواسطة العلماء Plapp و Casida عام ١٩٥٨ باستخدام المبيدات المشععة وجدت علاقة واضحة بين التمثيل والسمية ، فبعض المركبات سامة للحشرات ، وليس لها تأثير سام على الثدييات ، وبعضها الآخر سام لبعض الحشرات فقط . ولقد اختلفت درجة التخصص من ١ حتى ٣٥٠ ضعف . وبناء على الافتراض السابق ، فإنه إذا كان اختلاف السمية يرجع إلى اختلاف التمثيل ، فإنه لابد أن يصاحب ذلك اختلاف كميات مشتقات الفوسفات الناتجة بعد المعاملة . ولقد كانت نتائج التجارب مؤيدة لهذا الافتراض ، حيث وجدت كميات كبيرة من الملاأوكسون فى الصرصور الأمريكى من السلالة الحساسة عما وجد فى الفئران المقاومة . ولقد حدثت بعض التغيرات غير المتوقعة عن هذا الأساس ، مما دعا الباحثين إلى تقسيم المبيدات الفوسفورية ذات التخصص العالى إلى مجموعتين : الأولى تشمل الملاثيون والديازينون ، حيث ترتبط الاختيارية بالاختلاف فى مستوى ومعدل ثبات المشتقات التأكسدية للمبيدات فى الجسم . وتشمل المجموعة الثانية مركبات الأسيثيون ، والدايمثويت ، حيث يرتبط الفعل المتخصص بمعدل وثبات النواتج التى تذوب فى الكلوروفورم ، خاصة المركب الأصلى .

وللأسف الشديد لم تؤد هذه الدراسات على الحشرات إلى تأكيد العلاقة بين التمثيل والسمية ، ففى الذباب المقاوم بمقدار ٤٠ ضعفًا لمبيد الديازينون نجد أن الاختلاف فى كمية الديازوأوكسون لم

يزد عن مرتين ، وكذلك المركبات الذائبة فى الكلوروفورم لم تزد عن ثلاثة أمثال الحشرات العادية الحساسة ، ومن ثم لم يتمكن الباحثون من الجزم بأن ظاهرة المقاومة ترجع إلى الاختلاف فى التمثيل ، ولكن ثبت أن معدل انهيار البارأوكسون والديازوأوكسون يحدث بسرعة فى السلالات المقاومة ، بالمقارنة بالسلالات الحساسة ، وبذلك عزى الباحثون وجود المقاومة إلى هذه القدرة . ويميل الباحثون الآن إلى الاعتقاد بأن التخصص فى الحشرات لفعل المبيدات يرجع إلى التوازن بين الإنزيمات الهادمة والمنشطة . ولقد ثبت أن هذا التوازن فى صالح الثدييات ، حيث يزداد نشاط الإنزيمات الهادمة ، وتظل المنشطة قليلة الفعالية ، بالمقارنة عما هو موجود فى الحشرات . ومن المفضل التركيز فى هذا المقام على دور الإنزيمات الهادمة . ولقد سبقت الإشارة إلى أن مركبات الفوسفوروثيونات عادة أكثر تخصصًا من مشتقاتها الأكسيجينية . وبناء على ماسبق .. فإن الاختلاف فى درجات التخصص بين هذه المركبات يرجع إلى عامل إتاحة الوقت ، أو ما يطلق عليه Opportunity Factor ، حيث إن الفوسفوروثيونات تحتاج بعض الوقت لتنشيطها قبل أن تحدث التأثير السام ، وهذه الفترة تعطى الفرصة للإنزيمات الهادمة لتهاجم المبيدات حفاظًا على حياتها . وسنتناول فيما يلى – وباختصار شديد – الإنزيمات الهادمة :

الكربوكسى إستراز Carboxy esterase ، وهى تطلق على إنزيم يحلل الاسترات ذات التركيب RCOOR إلى الحامض والكحول RCOOH + RÓN .وإنزيمات الأميداز ، وهى تطليق على أى إنزيم يساعد فى تحليل الكربوكسى أميد إلى $RCONR'_2$. والفوسفاتيز Phosphatases والذى يحلل مجموعة الإسترات والثيواسترات الموجودة فى المبيدات الفوسفاتية والفوسفورثيوات $(RO)_2$ P (O) SX إلى $(RO)_2$ P(O) OH + XSH ، وكذلك $(RO)_2$P(S) OX إلى (RO) (HO) P(S) OX . ولقد ثبت أن التخصص مع ميد الملاثيون يرجع إلى مستوى الكربوكسى إستريز ، وهو عال فى الثدييات ، ولكن نواتج انهيار الملاثيون فى الفئران يرجع ٧٠٪ منها لفعل الكربوكسى إستريز ، و ٢٠٪ منها إلى الفوسفاتيز . والصورة تختلف فى الذباب المنزلى ، حيث يسبب الكربوكسى إستريز تحليل ٥ ـــ ٢٠٪ ، والفوسفاتيز من ٥٠ ـــ٧٠٪ ، أما مع المبيد الفوسفورى دايمثوات فقد ثبت أن التخصص يرجع لفعل إنزيمات الأميداز ، وكذلك الفوسفاتيز الذى يلعب دوراً كبيراً ، بالمقارنة مع الملاثيون (حوالى ٥٠٪ فى الفئران والأبقار) . والشكل (١ـــ٢) يبين أماكن مهاجمة الإنزيمات .

والسهم الأسود يمثل أكثر الأماكن مهاجمة بفعل الإنزيمات .. وجدول (١ – ٤) يوضح الفعل المتخصص لسلسلة من إسترات الكربوكسيل على الفئران والذباب المنزلى ، ودرجة تثبيط نشاط إنزيم الكولين إستريز :

ومن الثابت الآن أن الفوسفات العضوية الشائعة معظمها يحتوى على المجاميع – $(C_2H50)_2$ P̈ أو (CH30) P ، وهذه توجد فى المركبات المتخصصة وغير المتخصصة . ونفس الشىء وجد مع المجاميع (O) P≡ (S) P≡ و ـــ O — P̈ = و — P̈-S = ، ولذلك فإن الصفة المميزة للمركبات التى تتحلل بفعل الفوسفاتيزيس الأكثر نشاطًا فى الثدييات توجد فى السلسلة الجانبية (X) ، بصرف النظر

عن أن المركب يتبع التركيب العام $(RO)_2P(O)OX$ ، أو $(RO)_2P(S)OX$ أو $(RO)_2P(O)SX$ ، أو $(RO)_2P(S)SX$. ومن هذا المفهوم يجب أن تتضافر الجهود للدراسة ومعرفة التخصص وعلاقته بالمواد الوسيطة Substrate Specificity لهذه المجموعة المتميزة للفوسفاتيزيس ، حيث يتحتم تحديد أنواع المجاميع

شكل (١ - ٢) : أماكن مهاجمة المبيدات الفوسفورية بواسطة الإنزيمات .

جدول (١ - ٤) : التأثير التثبيطي لمركبات استرات الكربوكسيل على أنزيم الكولين أستريز والفاعلية ضد الحشرات والفئران .

المركب المختبر		التركيز المثبط ٥٠٪ للإنزيم	ج ق ٥٠ الفئران/ ج ق ٥٠ ذباب	ج ق ٥٠ الذباب	ج ق ٥٠ الفئران
أسيثيون	$(C_2H_5O)_2P(S)SCH_2COOC_2H_5$	٥,٤	١٣٦	٩,٤	١٢٨٠
أسيتوكسون	$(C_2H_5O)_2P(O)SCH_2COOC_2H_5$	٧,٧	٦٣	٣,٤	٢١٤
بروثيون	$(C_2H_5O)_2P(S)SCH_2CH_2COOC_2H_5$	٢,٢	٢٥	١٠٤	٢٦٠٠
بروبوكسون	$(C_2H_5O)_2P(O)SCH_2CH_2COOC_2H_5$	٥,٦	٧,٦	٥٧	٤٣٥
أمالاثيون	$(C_2H_5O)_2P(S)SCH_2CH(CH_3)COOH_3$	٤;٥	٣٣	٦٠	٢٠٠٠
أسيثيون أميد	$(C_2H_5O)_2P(S)SCH_2CONH_2$	٢,٥	٥٠	٤	٢٠٠

الجانبية (X) التى تتميز بصفات معينة تجعلها تتكسر بفعل الفوسفاتيز ذى النشاط العالى فى الثدييات . وفى هذا النوع من الدراسات يجب أن تؤخذ فى الاعتبار سمية المركب ، وفعله الإبادى ضد الحشرات ، واقتصادياته ، ويكون الهدف من الدراسة تحديد الصفات والتركيبات التى إذا وجدت فى المجموعة (X) تكون فى متناول التحليل والتكسير بفعل الفوسفاتيز . وفى النهاية تحدد المجاميع الفعالة التى ترتبط بها السلسلة الاختيارية (X) ، ولذلك يكون المفهوم واضحًا فيما يتعلق بالحصول على التخصص عن طريق إدخال مجموعة اختيارية متخصصة Selectophoric فى النواة الفعالة Toxophoric ، والتى تؤدى إزالتها إلى فقد السمية مع ضمان سهولة إزالتها داخل أجسام الكائنات المستهدفة وغير المستهدفة .

وهناك اقتراح آخر لتحقيق التخصص والاختيارية فى السموم يتمثل فى إدخال مجموعة معينة على النواة الفعالة ، بحيث تؤدى إزالتها إلى تنشيط النواة الفعالة ، على أن يحدث ذلك فى الكائن المستهدف (العدو) ، ولايحدث فى الكائن غير المستهدف (الصديق) ، ومثال ذلك .. مايحدث فى مركب أسيتايل دبتركس الذى يثبط ٥٠٪ من نشاط إنزيم الأسيتايل كلوين إستريز عند تركيز ٦,٣ × ١٠ -٤ مول ، بينما ناتج التحلل المائى لهذا المركب يعطى الدبتركس الذى يحدث نفس درجة التثبيط ، ولكن بتركيز أقل ٣,٢ × ١٠ - ٤ مول . ولقد تضاربت التفسيرات عن أسباب حدوث هذه الظاهرة ، فالبعض يرى أن مجموعة الأيدروكسيل الحرة فى مبيد الدبتركس تساعد على تكوين الروابط الأيدروجينية مع الكولين إستريز . ويرى العالم Metcalf أن شدة سمية الدبتركس ترجع إلى فقده لمجموعة يدكل ، وإعادة ترتيب الجزىء وتكوين مركب الـ ددف بى DDVP . وهذه الحالة تشير إلى أن التحلل المائى للمبيد قد تزيد من نشاطه وكفاءته ضد الآفات المستهدفة .

ويستفاد من هذا العرض السابق شرحه فى إمكانية إيجاد أو تصميم نموذج لمبيد على درجة عالية من التخصص والاختيارية ، وذلك بعد معرفة التفاعلات الحيوية الكيميائية (التحلل المائى - الأكسدة - الاختزال - فقد الكربوكسلة ..) وتحدد ما إذا كانت ذات طبيعة تنشيطية أو هدمية . وبعد ذلك محاولة إيجاد الاختلافات فى طبيعة التأثير بين الآفات المستهدفة وغير المستهدفة (الأعداء والأصدقاء) ، ثم تحضير جزىء من المبيد متخصص عن طريق إدخال مجموعة متخصصة على النواة الفعالة ، بحيث يحدث له تنشيط بواسطة الأعداء ، وهدم بواسطة الأصدقاء . ومما يسهل من هذه الدراسات أنها ليست متوقفة على معرفة كيفية إحداث المركب للفعل السام .

٣ - الاختلاف فى كيفية التخلص من السموم Differences in Disposal

(أ) الإخراج Excretion

من المعروف أن الثدييات تملك جهازًا إخراجيًّا فى غاية التطور والفعالية يمكنها من التخلص وإخراج السموم من الجسم بدرجة أسرع كثيرًا مما فى الحشرات . ولقد أشار العالم برودى وآخرون عام ١٩٥٨ أن الإخراج عن طريق الجهاز البولى قليل الأهمية نسبيًّا فى تقليل فعل الأدوية

والكيميائيات الأخرى على صورتها الأصلية ، إذ لابد أن تتغير وتتحول كيميائيا داخل جسم الكائن الحى قبل أن يتمكن من التخلص منها وبكميات محسوسة ، وهذا واضح فى حالة الأدوية المحللة للدهون التى تظل فى الجسم إذا لم تكن للكائن مقدرة على تحويلها إلى صور أقل ذوبانًا فى الدهون . وخير مثال على ذلك .. ما لوحظ فى حالة المبيد الحشرى غير المتخصص « بلراثيون » ، حيث تسلوت كميات المركب الأصلى فى مستخلص الكلوروفوروم « غير قطبى » فى الحشرات والثدييات ، بينما وجدت كميات كبيرة من المشتق القطبى « باراأوكسون » فى الثدييات ، بالمقارنة بالحشرات ، ثم اختفى بسرعة فى الثدييات ، وظل ثابتًا داخل أجسام الحشرات . والاختلافات بين الحشرات والثدييات تكون ظاهرة ومحسوسة على المدى القصير من المعاملة بالسموم ، بينما تقل الاختلافات بعد الفترات الطويلة ، فقد ظهرت نواتج هدم المركبات الفوسفورية نتيجة للتأين فى الثدييات بعد ٣٠ دقيقة من الحقن ، ثم تناقصت نتيجة لإخراجها عن طريق الجهاز البولى .

وليكن مفهومًا وواضحًا أن الإخراج ذو تأثير محدود للغاية فى تحديد سمية المركبات (لاينطبق ذلك على العدد المحدود من مناهضات الكولين إستريز الأيونية) . وتعطى الاختلافات فى معدل إخراج السم الواحد فى الكائنات المختلفة دليلًا على كفاءة عمليات التمثيل فى هذه الكائنات ، حيث إن معدل الإخراج العالى قد يكون نتيجة لمعدلات الانهيار العالية للسم ، وعلى سبيل المثال .. ما لوحظ من أن الأبقار المعاملة بمبيد الفوزدرين تخلصت تمامًا من السم خلال ٢٤ ساعة عن طريق الجهاز البولى ، بينما الأبقار التى غذيت بالرونيل لم تتمكن من ذلك إلا فى خلال أسبوع بعد المعاملة . وهذا يؤكد أن الاختلاف ينحصر فى معدل التدهور والتكسير للمركبين ، وليس بسبب الاختلاف فى معدلات إخراج نواتج الهدم ، أو حتى المركبات الأصلية .

ومن الثابت أن عدد مناهضات إنزيم الكولين إستريز محدود وقليل . وفى حالة وجودها يمثل الإخراج عاملا مهمًّا للتخلص منها ، ولكن نظرًا لوجود الحاجز الأيونى فى عصب الحشرة ، فإن هذه المركبات لاتحدث تأثيرات على الحشرات كمبيدات . ومن الممكن أن تحدث هذه المركبات وغيرها من السموم الأيونية تأثيرات سامة فى الحيوانات التى يخلو جهازها العصبى من هذه الحواجز .

(ب) التخزين Storage

لقد اتضح أن مركب الد . د . ت وناتج تمثيله الد . د . إى DDE يخزنان بدرجة كبيرة فى دهون الثدييات . وفى الصرصور الأمريكى تم الكشف عن وجود كميات صغيرة فى الدهون ، ولكن زاد معدل التخزين بدرجة كبيرة فى الأطوار التى تتحمل فعل المركب ، وحدث نفس الشىء فى السلالات المقاومة لفعل المركب فى الذباب المنزلى ، مما يؤكد احتمال وأهمية عامل التخزين فى تحديد درجة تحمل ومقاومة الحشرة لفعل المبيدات . ومازالت معلوماتنا قاصرة عن العوامل التى تؤثر وتتحكم فى الإخراج والتخزين الخاص بالمبيدات فى الحشرات والثدييات . ومن المحتمل وجود معايير بسيطة ذات أهمية كبيرة ، ومن أهمها الصفات الخاصة بمعامل توزيع المبيد ، وعلى سبيل المثال .. فإن

مركب الباراثيون له معامل توزيع بين الليبيدات والماء عال جدًا (٦٩٠٠ مقابل ٣٩ للملاثيون) . وهذا يفسر سبب شدة سميته على الثدييات ، وبالرغم من وجود الإنزيمات الهادمة لناتج أكسدته « البارأوكسوناز » بنشاط كبير فى الدم والكبد . ويمكن القول إن المركبات ذات القطبية العالية ، مثل الأملاح ، تطرد من الجسم بالإخراج ، بينما المركبات غير القطبية تخزن داخل الجسم .

٤ – الاختلاف فى نفاذية المركب ووصوله للهدف

Differences in penetration to the target area

(أ) المركبات المتأينة — Ionized Compunds

فى عام ١٩٤٦ لاحظ العالم Tobias وزملاؤه أن مركب الأسيتايل كولين غير سام للصرصور الأمريكى . ولقد ثبت نفس الشيء الآن للعديد من الحشرات الأخرى ، بينما ثبت العكس مع الثدييات . ولقد عزى الباحثون الاختلاف الحاد بين الحشرات والثدييات فى هذا الخصوص إلى الاختلافات الداخلية بين الأجهزة العصبية لكل منهما ، حيث يقتل الأسيتايل كولين الثدييات بإحداث خلل فى الجهاز العصبى . وأشار أحد الباحثين فى نفس العام إلى أن العصب فى الحشرات عديم الحساسية لتركيز البوتاسيوم ، بعكس الثدييات يكون شديد الحساسية . ولقد وجد نفس الباحث أدلة تؤكد وجود غشاء حول ليفة العصب الطرفى للجراد تحميه من التركيزات العالية من البوتاسيوم ، بينما لايوجد هذا الغشاء فى الثدييات . وليس من المعقول تصور أن هذا الغشاء سيحمى العصب من الكاتيونات الأخرى بخلاف البوتاسيوم ، مثل الأسيتايل كولين . وفى عام ١٩٥٦ ثبت أن الحبل العصبى فى الصرصور الأمريكى به غشاء لايسمح بنفاذ الصوديوم ، أو البوتاسيوم ، أو الأسيتايل كولين . ولقد أثبت الباحثون اليابانيون أنه بتمزيق الغشاء تحدث استجابة للأيونات بنفس القدر الذى يحدث فى الثدييات . وفى عام ١٩٥٦ اقترح العالم O' Brien أن الأسيتايل كولين لم يتمكن من الوصول إلى الكولين إستريز (فى الجهاز العصبى) ، وعلى العكس .. فإن المواد غير المتأينة تتحلل بسرعة فى هذه التحضيرات ، ولذلك ظهر أن حاجز الأيونات مسئول عن فشل المركبات المتأينة ، مثل : الأسيتايل كولين ، والبروستجمين فى إحداث السمية على الحشرات ، بعكس مايحدث للثدييات . ولقد تجمع الآن العديد من الأدلة التى تؤيد فكرة عدم مقدرة المركبات الكاتيونية على النفاذ حتى العقدة العصبية ونسيج العصب الطرفى للحشرات ، مثال :

١ – المركبات الكاتيونية مثل اليوروساتيكلولين ، والتراميثيل أمونيوم توقف النشاط الكهربى فى العقدة الخالية من الغلاف إذا استخدمت بتركيزات مرتفعة (١٠ ـ ٢ مولر) ، بينما لاتؤثر على العقدة المغطاة

٢ – يقوم مركب البروستجمين بإيقاف عقد الجراد بكفاءة تعادل ١٠٠ مرة إذا عوملت الحشرات بالحقن ، عنه فى حالة المعاملة القمية ، ومن ثم يتساوى تأثير مركب الـ TEPP فى

كل من طريقتى المعاملة .

٣ – وجد أن الحبل العصبى فى الصرصور الأمريكى المحتوى على ٧٠ ميكروجرام/جم أسيتايل كولين يفقد كميات ضئيلة للغاية نتيجة للمعاملة بالإيزيرين ، بينما وصل الفقد ٩ ميكروجرام/جم فى حالة الأحبال العصبية المعراة .

٤ – ثبت أن الأسيتايل ثيوكولين لايتمكن من الوصول إلى إنزيم الكولين إستريز فى حالة العصب السليم للصرصور الأمريكى ، بينما يتمكن من النفاذ وإحداث التأثير عند تحطيم غلاف العصب .

٥ – وجد أن مناهضات الكولين إستريز الكاتيونية أقل سمية بالحقن على الحشرات ، عنه فى حالة الثدييات .

٦ – وجد العالم O' Brien أن مركب TEPP غير المتأين يثبط إنزيم الكولين إستريز فى الصرصور ذى الأحبال العصبية الموصولة بنفس القدر فى الأحبال المتقطعة ، بينما مشتقات مركب الأميتون الرباعية مثبطات فقيرة فى الأحبال الموصولة ، ولكنها قوية جدًا فى المتقطعة .

وانطلاقًا من هذه الأدلة الستة يمكن القول إن الكاتيونات تنفذ بدرجة بسيطة وقليلة جدًا للجهاز العصبى فى الحشرات . والآن نتساءل ما هو الموقف فى الثدييات ، فقد سبق الإشارة إلى شدة سمية المركبات الكاتيونية عليها مما يؤكد أن التأين ليس عاملًا محددًا فى هذا الخصوص . وبوجه عام .. فإن المركبات الأيونية لاتنفذ للجهاز العصبى المركزى فى الثدييات . ولقد اتضح أنها تحدث القتل عن طريق الفعل الطرفى ، ويحتمل نتيجة لإيقاف الانتقالات العصبية العضلية ، ومن ثم يحدث الخنق نتيجة لفشل أجهزة التنفس . ولقد ثبت أن الوصلات العصبية العضلية غير حساسة للمركبات الفوسفورية العضوية . وهذا يعتبر عاملًا محددًا للتخصص ، بالإضافة للاختلافات الفسيولوجية . وتشير الدراسات إلى صعوبة نفاذ الأنيونات إلى الجهاز العصبي المركزى فى الحشرات . وهذا لاينطبق على مناهضات الكولين إستريز ، لأن المركبات الأنيونية ضعيفة التأثير على هذا الإنزيم ، نظرًا لضعف خاصية جذب الإلكترونات فى الفوسفور .

ويمكن التعميم بالقول بأنه فى حالة مناهضات الكولين إستريز ، بل فى حالة المركبات العصبية ، نجد أن وجود الكاتيونات يخلق درجة عالية من التخصص ، حيث تتسمم الثدييات ، بينما لاتتأثر الحشرات ، ومثل هذه المركبات يطلق عليها مبيدات متخصصة للثدييات Selective mammalicides .

(ب) المركبات القابلة للتأين Ionizable Compounds

تناولنا فى النقطة السابقة المركبات الموجودة على صورة أملاح ، والتى تتأين فى أى وسط مائى ، بصرف النظر عن درجة الحموضة . وهناك مجموعة أخرى تشمل معظم المركبات ذات النشاط البيولوجى ، والتى تتوقف درجة تأينها على درجة الحموضة ، وهى تتمثل فى الأحماض والقواعد

(الضعيفة) .. وسنتناول هنا المعيار المعروف بالـ PK . والقاعدة عبارة عن مركب يستقبل بروتون يماثل فى فاعليته أيون الأيدروجين ، كذلك فإن القواعد جميعها تتفاعل فى الوسط المائى تبعًا للمعادلة :

B القاعدة الحرة + البروتون H^+ ⟵ القاعدة البروتونية BH^+

وفى أى وقت من التفاعل يحتوى الوسط على جزء B حر ، وآخر بروتونى BH^+ . وتتوقف كمية الأخيرة على حموضة الوسط ، وكذلك على قوة القاعدة . فالقواعد القوية تأخذ بروتونات حتى على درجة الحموضة العالية ، بينما يحدث العكس مع القواعد الضعيفة . ويعبر عن قوة القاعدة بالاصطلاح PKa ، وهو يساوى درجة الحموضة التى عندها يحدث دخول البروتونات فى ٥٠٪ من القاعدة . فالقواعد القوية لها رقم PKa عال .

وبناء على ماسبقت الإشارة إليه ، فإن الصورة BH^+ لاتستطيع النفاذ داخل الحبل العصبى ، بينما تتمكن القاعدة الحرة B من النفاذ . وخلاصة القول إنه فى حالة وجود عدة قواعد فى وسط حامضى واحد (فسيولوجى) ، فإن النفاذية داخل الحبل العصبى تقل كلما زادت الـ PKa ، ومن ثم تختلف الفعالية فى داخل الجسم. ولو كان سبب اختلاف فعالية مركب مابين الحشرات والثدييات هو النفاذية المختلفة فقط ، لكانت النسبة بين الفعالية (الحشرات/الثدييات) متساوية فى حالة المركبات غير المتأينة ، فالمركب ذو PKa = ٧ يعنى أن نصف القاعدة ستتأين فى الجسم ، ومن ثم تكون كفاءة المركب ضد الحشرات نصف كفاءته ضد الثدييات ، وكانت النسبة $\frac{LD_{50} \text{ للحشرة}}{LD_{50} \text{ للفأر}}$ = ٢ ، ومن هنا يمكن بمعرفة هذه النسبة التنبؤ بما سيحدث للمركب . وأثبتت التجارب العملية صحة هذا الافتراض فى العديد من الحالات ، وعدم مطابقته فى حالات أخرى . والسؤال المطروح الآن أنه لو وجد مركب قابل للتأين فى هيموليمف الحشرة ، ويفصله عن الجهاز العصبى حاجز مانع لنفاذ الأيونات ، فإن الجزيئات غير المتأينة هى التى ستعبر هذا الحاجز ، ومايتبقى فى الهيموليمف ستعاود الاتزان مرة أخرى ، معطية جزيئات غير متأينة تعبر للعصب ، وهكذا تستمر العملية ، ويكون التركيز داخل وخارج الحبل العصبى متساويًا ، ولكن لابد أن يؤخذ فى الاعتبار هنا وجود الإنزيمات الهادمة التى تخل بهذا الافتراض ، لذلك فإن الـ Pka يؤثر على الزمن الذى تستغرقه العملية للوصول إلى حالة الاتزان ، فإذا كانت هناك قاعدتان PKa لهما ٨ ، ٩ ، فإن معدل النفاذ الأولى فى الحبل العصبى سيكون أكبر بمقدار عشر مرات فى المركب ذى الـ PKa = ٨ ، لأن ١٠٪ فقط من هذا المركب ستكون غير متأينة عند درجة حموضة ٧ ، بالمقارنة بـ ١٪ فقط للمركب ذى PKa=٩.

والوضع الآخر يتمثل فى وجود قاعدة واحدة تحت درجات حموضة مختلفة . ولقد ثبت أن النفاذية داخل العصب تزداد بارتفاع درجة الحموضة (أحسن الحالات حدثت بين ٧,٤ – ٩,٤) . وهناك بعض الباحثين الذين يعتقدون أن السبب يرجع إلى الاختلاف فى درجة

تثبيط الإنزيمات المستهدفة بدرجة أكبر من تأثير درجة الحموضة ، وهذا يؤكد أن الكاتيونات ذات نفاذية ضعيفة .

وخلاصة القول إنه فى حالة المركبات العصبية التى لاتؤثر على التوصيلات العصبية العضلية يؤدى وجود مجموعة قاعدية إلى خلق تخصص فى السمية تجاه الثدييات ، بالمقارنة بالحشرات . وكلما زادت قيمة الـ PKa للقاعدة ، زادت درجة التخصص .

(جـ) المركبات غير المتأينة Unionized Compounds

التخصص فى مركب الشرادان محير جدًا ، حيث إنه قاتل للحشرات الثاقبة الماصة ، وكذلك الثدييات ، ولكنه غير سام للذباب ، والصراصير ، وغيرها من الحشرات . والاعتقاد السائد الآن أن السمية ترجع إلى ناتج تمثيل المركب « الهيدروكسى ميثيل » ، وليس للأكاسيد النيتروجينية N-oxide . وهناك تفسيرات عديدة لهذه الظاهرة استبعد منها مايقول بأن المركب يحدث له تنشيط فائق فى الحشرات الحساسة ، وانهيار فائق فى السلالات غير الحساسة فى الحشرات ، فلقد ثبت أن الصرصور الأمريكى قادر على إنتاج كميات كبيرة من ممثل الهيدروكسى ميثيل الذى يثبط نشاط إنزيم الكولين إستريز تمامًا ، ولكنه غير قادر على النفاذ داخل العصب ، ومن ثم لايحدث تثبيط للإنزيم فى واقع الأمر . والسؤال الآن : لماذا يقتل الشرادان السلالات الحساسة ؟ والإجابة بسيطة ، ألا وهى أن هذه الحشرات بها جهاز عصبى أقل حماية ، وللأسف لايوجد دليل على ذلك . وتحتاج هذه النقطة لدراسة مستفيضة للإجابة على عدة أسئلة ، مثال ذلك .. ماهى الصفات الفسيولوجية والبيوكيميائية التى تؤدى إلى فشل الممثلات النشطة للشرادان ومشتقاته من النفاذ داخل عصب الحشرات أو الجهاز العصبى المركزى فى الثدييات ؟ . ويمكن القول إن وجود مجموعة ألكيل فوسفور أميد فى المركب الفوسفورى يؤدى إلى حدوث التخصص فى السمية فى الثدييات والحشرات .

الاختلافات فى درجة مهاجمة الهدف Differences in attack on the target

هناك بعض العوامل التى تتدخل عند مهاجمة السم للهدف ، مثال :

(١) قابلية السم لمكان التأثير الحرج .

(٢) سهولة الارتباط بمجرد التوجية على المكان .

(٣) التفاعل بمجرد الارتباط (فى الحال أو بعد فترة) .

(٤) سهولة الإزالة من على مكان التأثير .

وهذه العوامل تتأثر بطبيعة الهدف (الاختلاف فى النشاط الإلكترونى قد يحدث اختلافات كبيرة فى درجة تأثير هذه العوامل) ، وكذلك بالظروف البيئية السائدة ، مثل : درجة الحموضة ، والحرارة ، والتركيز الأيونى ، ووجود المواد المنشطة وغير المنشطة . ولو كانت هذه العوامل مختلفة

بين الكائن الصديق والعدو ، فإنه يمكن استغلال هذه الاختلافات لصالحنا عند تعميم المركب المناسب ، ولو أن ذلك يتطلب معرفة كاملة عن طبيعة السطح الذى يهاجمه المركب . وفى مجال مبيدات الآفات معروف فقط هذا الأمر بالنسبة لمناهضات إنزيم الكولين إستريز وبعض مركبات الكلورين . والسؤال الذى يجيب عن نفسه هو ما إذا كان الاختلاف فى نشاط الكولين إستريز بين الأنواع يؤدى إلى إحداث التخصص والاختيارية ، والأجابة بالطبع تؤيد هذا الاتجاه ، فقد وجد العالمان March & Metcalf أن مركب الداى أيزوبروبيل بارانيتروفينيل فوسفورثيَونات ذو سمية أكثر ٢٥٠ مرة ضد الذباب المنزلى ، بالمقارنة بالنحل . وفى المقابل كان كفاءته ضد الكولين إستريز ١٠٠٠ مرة فى الذباب ، عنه فى مخ النحل . وهذه العلاقة فى حاجة إلى تأكيد لسببين : الأول أن مركبات الفوسفوروثيونات تحتاج إلى الأكسدة ، حتى تناهض الكولين إستريز فى الخارج In vitro ، ومن المحتمل أن التثبيط الذى حدث فى داخل جسم الحشرات يرجع إلى الشوائب ، وليس للمبيد . ولقد لاحظ Metcalf ومعاونوه عام ١٩٥٦ أن النحل يحتوى على كمية كبيرة من الإستريزات العطرية التى تحلل الباراثيون بسرعة كبيرة (الباراثيون عبارة عن مشتق الإيثيل للفوسفوروثيونات) ، ومن ثم يمكن إرجاع المناعة فى النحل إلى المقدرة العالية على تكسير المركبات ، ولو أن هذا غير وارد لشدة سمية الباراثيون على النحل . وتشير الدراسات على الثدييات إلى أن اختلاف السمية ، وبالتالى الاختيارية بين المبيدات الفوسفورية قد ترجع إلى الاختلاف فى نشاط إنزيم الكولين إستريز فى الكائنات المستهدفة .

وبنظرة إلى المستقبل نجد إنه يمكن تخليق مركبات متخصصة (ذات سمية عالية على الافات ، ومأمونة على الإنسان والحيوان ... إلخ) داخل مجموعة المركبات الفوسفورية والكاربامات ، نظرًا لمعرفة هدف هذه المركبات (الكولين إستريز) ، ولكن هذا غير وارد فى المركبات الكلورينية . وماتشاهده الآن فى البيرثرينات المصنعة يغير من هذا المفهوم تمامًا ، خاصة تلك المركبات التى تستخدم فى مجال الصحة العامة . ويعتقد أن نقطة البداية للحصول على سلاسل من المركبات المتخصصة تتمثل فى مركب كلوروأسيتات الصوديوم (فلوروأسيتدآميد كمركب وسطى) ، حيث ثبتت شدة تأثيره على حشرات المن ، مع قلة سميته على الثدييات . وتعتبر مبيدات البيض نموذجًا متميزًا للمبيدات المتخصصة .

الفصـــل الثـــانى

العلاقة بين التركيب الكيميائى للمبيدات والتأثير البيولوجى ضد الآفات

أولاً : مقدمة

ثانياً : النشاط والفاعلية الكيميائية

ثالثاً : العلاقة بين التركيب الكيميائى والفاعلية البيولوجية

الفصــل الثانـــى

العلاقـة بين التركيـب الكيميائى للمبيـدات
والتأثـير البيولوجـى ضـد الآفــات

أولاً : مقدمـــة

من أصعب الموضوعات التى يمكن تناولها فى مجال مبيدات الآفات بوجه خاص ، والكيميائيات الزراعية بوجه عام ، محاولة إيجاد علاقة يمكن تعميمها بين التركيب الكيميائى والصفات الطبيعية لأى مركب ، والنشاط البيولوجى ضد الآفة أو مجموعة الآفات المستهدفة ، ونفس الشىء مع السمية الحادة أو المزمنة ، وكذلك التأثيرات الطفرية والسرطانية على الإنسان وحيوناته المستأنسة . وكل ماذكر فى هذا الموضوع مجرد محاولات أو اجتهادات تناولت تجميع المعلومات المتاحة عن مجموعة معينة من المركبات تشترك فيما بينها فى أساس معين ، ولكنها تختلف فى المجموعة الفعالة المرتبطة بهذا الأساس . ومما لاشك فيه أن القرن العشرين «خاصة العشرين سنة الأخيرة » قد شهد ثورة خيالية فى مجال تخليق المركبات الكيميائية العضوية وتطويرها فى كافة المجالات الزراعية والصحية والدوائية وغيرها . ويمكن القول إننا مازلنا ننتظر الكثير فى مجال الزراعة ، وخاصة مايتعلق بمكافحة الآفات الضارة . ولقد تناولنا فى باب سابق مدى صعوبة الحصول على مركبات ذات درجة عالية من التخصص والاختيارية تتيح لها إحداث الأثر البيولوجى المطلوب ، مع أقل أضرار ممكنة على مكونات البيئة .

ويمكن القول إن جميع المركبات الكيميائية دون استثناء لها شكل معين من النشاط البيولوجى ، وهذا ينطبق على الموجودة طبيعيًّا فى النباتات ، أو التى تنتج بواسطة الكائنات الحية الأخرى ، وكذلك المواد المخلقة غير العضوية والعضوية . ومنذ بدأ الكيميائيون استخلاص المواد الطبيعية وتنقيتها ومعرفة تركيبها الكيميائى ومحاولات تخليقها ، بدأ مجال دراسة العلاقة بين التركيب الكيميائى والنشاط البيولوجى فى الازدهار ، لأنه يمثل المدخل الطبيعى والوحيد للكشف عن تركيبات جديدة ذات نشاطات بيولوجية متباينة . وهذه الدراسات تساهم لحد كبير فى تحديد ميكانيكية التأثير ، وكذلك موضع التأثير ، وطبيعة المستقبل الذى سيتأثر بهذا المركب محل الدراسة . وهذا يفيد علماء الكيمياء التخليقية ، والعضوية ، والحيوية ، والمشتغلين بعلم السموم . ويجب التنويه إلى أننا سنتناول

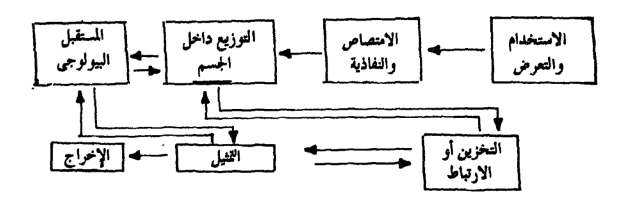
فى هذا المقام المركبات ذات التأثير البيولوجى ضد الآفات التى تضر بالإنسان ومزروعاته وحيواناته المستأنسة ، بما فيها الحشرات ، والفطريات ، والحشائش ، والنيماتودا وغيرها ، وليس معنى عدم وجود نشاط بيولوجى لمركب معين ضد الآفات أنه لايحدث أية تأثيرات بيولوجية على جميع الكائنات الحية ، فقد لايؤثر المركب على الحشرات ، على سبيل المثال ، ولكنه يحدث تشوهات على النباتات ، أو سرطانات فى الإنسان والحيوان ، أو يكون له فعل دوائى نافع ، وهكذا كما يتضح من النقاط الآتية :

١ – النشاط البيولوجى Bilolgical Activity

من الثابت أن الكائن الحى يتركب من نظام ديناميكى كيميائى ، وهو يؤدى وظيفته فى الحياة بفعل العديد من التفاعلات الكيميائية المعقدة ، والتى تحدث باستمرار ، ودون انقطاع ، ولكن فى توازن دقيق لايملك معه الباحث سوى الانبهار بقدرة الخالق سبحانه وتعالى العلى القدير من له فى خلقه شئون . ومن الطبيعى أن تواجد أى جسم غريب أو مركب كيميائى ، بما فيه المبيد أو السم ، فى هذا النظام المحكم التوازن لابد أن يؤدى إلى إحداث خلل ، وبدرجات متفاوتة ، فى هذا النظام الحيوى . ويحدث الخلل نتيجة لعمليات التثبيط ، أو التنشيط ، أو التداخل مع واحد أو أكثر من التفاعلات البيوكيميائية ، أو المكونات الجسمية التى تلعب دورًا رئيسيًا فى استمرار الحياة . والمركب الذى يحدث هذا الخلل يطلق عليه « المركب ذو النشاط البيولوجى » . وتؤدى معرفة مكان تأثير المادة الغريبة « Critical Site » ، وكذا ميكانيكية تفاعل المركب إلى إمكانية قياس درجة النشاط الحيوى بصورة مباشرة عن طريق قياس درجة تثبيط ، وتنشيط نظام إنزيمى معين داخل الجسم . ولقد جرى العرف فى حالة مبيدات الآفات أن يقاس نشاط المركبات بتقدير النسبة المئوية للكائنات الحية التى ماتت بتأثير المبيد ، دون حاجة لمعرفة طريقة التأثير Mode of action على المستوى الجزيئى . وفى حالة الثدييات التى تسممت بفعل المبيدات الفوسفورية العضوية ، فإن التأثير الحيوى يظهر ويتأكد من خلال الفشل فى عملية التنفس ، وهو تأثير ظاهرى ، بينما النشاط الحيوى الحقيقى لهذه المركبات يقع فى نطاق تثبيط نشاط إنزيم الأسيتايل كولين إستريز .

وكما سبق القول .. فإن الدراسات التى تتناول الربط بين النشاط البيولوجى والتركيب الكيميائى معقدة جدًا ، وحتى وقتنا هذا مازالت تعتمد – فى المقام الأول – على الملاحظات التجريبية . ويمكن الحصول على هذه العلاقة من تتابع الأحداث ، بداية من التطبيق أو التعرض للمادة السامة ، حتى وصولها لمكان التأثير « المستقبل البيولوجى » « Biological receptor » ، والتفاعل معه وإحداث الضرر النسبى ، كما يتضح من شكل (٢–١) :

وهناك العديد من العوامل التى تتنافس من أجل الاحتفاظ بالمركب الكيميائى ، والحيلولة دون وصوله أو تعطيل وصوله إلى مكان التأثير البيولوجى . ومن أهم هذه العوامل :



شكل (٢ - ١) : العوامل التى تعترض سبيل المبيد من وقت المعاملة وحتى وصوله للهدف والتخلص منه .

١ - تعطيل نفاذية وانتقال المركب إلى مكان التأثير .

٢ - عمليات التمثيل الهدمى .

٣ - التخزين والارتباط فى الأنسجة الخاملة .

٤ - التخلص من المركب بوسائل الإخراج المختلفة .

وتتوقف أهمية ودور كل عامل من الأربعة على الصفات الطبيعية والكيميائية للمادة الغريبة . وخلاصة القول إن المركب الكيميائى لايجب أن يكون ذا تركيب كيميائى يجعل له مقدرة على التفاعل مع المستقبل الخاص به فقط ، حيث لكل مركب أو لمجموعة من المركبات المتماثلة « مستقبل متخصص Specific receptor » ، بل يجب أن تكون له صفات تركيبية تسمح له بالتغلب على العوامل الأربعة السابقة ، والتى تعوق وتمنع وصوله لمكان التأثير .

ولإجراء الدراسات المتعلقة بالتركيب الكيميائى والنشاط البيولوجى يتم نزع أو فصل العضو أو النسيج من الكائن الحى ، أو الحصول على الإنزيم المستهدف وتنقيته والاحتفاظ به فى صورة حية ، دون أية تغيرات فى المحاليل الفسيولوجية المعينة ، ثم يضاف له المركب محل الدراسة خارج النظام الحيوى للكائن . ويطلق على هذه الطريقة In Vitro (خارج النظام) ، وهى تتم تحت ظروف أقل تعقيدًا ، حيث تحدث ملامسة مباشرة للمركب مع مكان التأثير البيولوجى . وتفيد هذه الطريقة فى تحديد طبيعة المستقبل . وقد ثبت أن معظم السطوح المستهدفة من قبل مبيدات الآفات ثلاثية الأبعاد . ويعتمد نشاط أى مركب كيميائى خارج الكائن الحى فى البداية على الصفات الفراغية للمركب ، خاصة الحجم ، والشكل ، والوضع الفراغى الكيميائى للجزىء . وهذه الصفات هى التى تحدد الوضع النسبى للمجموعات المستبدلة التى من خلالها يتم الارتباط أو التفاعل مع المستقبل البيولوجى . ويحدث العديد من التفاعلات الكيميائية بين المبيد والمكونات الخلوية ، بداية من تكوين

الروابط الاشتراكية غير العكسية إلى تكوين المعقدات العكسية ، كما فى حالة الروابط الأيدروجينية ، ..ى فاندرفالس ، والروابط الكارهة للماء .

ىدث النشاط البيولوجى المثالى إذا كان حجم الجزىء والوضع الفراغى الكيميائى للمبيد يسمحان له بالاقتراب والوصول والارتباط بسطح المستقبل البيولوجى المتخصص . وكذلك يجب أن تكون للمبيد خواص معينة تسمح له بعبور واجتياز واحد أو أكثر من الأغشية الدهنية ، أو الحواجز غير المنفذة للأيونات ، والتى تمنع من الوصول لمكان التأثير . وبناء على هذا الوضع أصبح واضحًا أن الخواص الطبيعية للمركب يمكن أن تؤثر بدرجة كبيرة مميزة على النشاط الحيوى ، حتى لو كان المركب يملك جميع المتطلبات التركيبية الكيميائية لإحداث الفعل السام . ومن أمثله الخواص الطبيعية ، معامل توزيع المركب بين الليبيدات والماء ، والتفرق الأيونى ، والتى ثبت دورها الهام والمؤثر على النشاط البيولوجى . وفى العديد من الحالات يكون مكان التأثير بعيدًا عن مكان المعاملة أو التعرض للسم ، ومن ثم لابد من نفاذية المركب من خلال الأنسجة المختلفة ، مثل : جلد الثدييات ، وطبيعة الكيوتيكل السطحية المحبة للدهون فى الحشرات ، والجدر السليلوزية للخلايا النباتية . وبعد نفاذ المركب فى هذه الأغلفة الخارجية (الوسيلة الأولى للدفاع) يجب أن يتحرك بحرية وبمعدل نسبى خلال العديد من الأغشية الدهنية البروتينية ، حتى يصل لمكان التأثير ويتفاعل معه . وتجدر الإشارة إلى أن المركب أثناء الانتقال يتعرض لفعل الأحماض القوية ، كما فى العصير المعدى للثدييات ، أو لفعل القلويات ، كما فى أمعاء يرقات حرشفية الأجنحة . كما يجب أن يكون المركب قادرًا على مقاومة عوامل الهدم الانهيارى بواسطة إنزيمات التحلل المائى ، وكذلك يتجنب المركب الارتباط مع المواد البروتينية وتلك المحبة للدهون فى الوسط الموجود به داخل جسم الكائن الحى .

ولهذه الأسباب يجب الاحتياط والحذر فى افتراض أو تخمين التأثير المحتمل داخل الكائن الحى **In vivo** لأى مركب كيميائى ، استنادًا إلى التأثيرات التى أسفرت عنها التجارب فى الخارج . وتشير النتائج أنه فى أغلب الأحوال يكون المركب ذو النشاط البيولوجى فى الخارج عديم النشاط عند تطبيقه على الكائن الحى السليم . وفى الجانب الآخر تؤدى عمليات التمثيل والتحولات داخل الجسم إلى تكوين مركب أو مركبات ذات نشاط بيولوجى أعلى مما يحدثه المركب الأصلى فى الخارج . وعلى سبيل المثال .. مبيد الباراثيون غير نشط كمناهض للكولين إستريز خارج الجسم ، بالرغم من سميته الشديدة داخل الجسم نتيجة للأكسدة وتحوله إلى البارآوكسون الشديد المناهضة لهذا الإنزيم .

٢ - الامتصاص والتوزيع **Absorption and distribution**

لكى يعطى المركب الكيميائى تأثيره البيولوجى يجب أن يكون قادرًا على النفاذ خلال العديد من الحواجز المتتالية ، بداية من معاملة الكائن الحى ، حتى وصوله للمستقبل الكيميائى ، وبذلك يمكن

تفسير عدم إحداث التأثير السام داخل الجسم للمركبات الفعالة خارجه نتيجة لعدم احتوائها على الصفات الطبيعية والكيميائية التى تسمح لها بالعبور خلال واحد أو أكثر من الحواجز البيولوجية ، والتى يمكن تقسيمها إلى :

١ - الحواجز الخارجية External barriers .

٢ - الحواجز الداخلية Internal .

والخارجية تشمل كيوتيكل الحشرة ، وجلد الثدييات ، والأغشية البكتيرية ، والكيوتيكل الخارجى للنبات ، ويطلق عليها الحواجز الغشائية . والحواجز الداخلية تشمل الأغشية التى تحيط بالأعضاء الداخلية ، مثل : النسيج الطلائى فى المعدة والأمعاء ، وسائل البلازما المخى الشوكى فى الثدييات ، والنسيج الطلائى للمعى الأوسط وغلاف العقد العصبية فى أنواع الحشرات المختلفة . وهذه الأغشية لاتحمى الأنسجة الرقيقة فقط من التلف الميكانيكى ، ولكنها تؤدى وظيفة فى غاية الأهمية تتمثل فى اختيار المواد التى يسمح لها بالمرور . وهناك أغشية أخرى تحيط بخلايا الأنسجة والأجسام الخلوية ، مثل : الميتوكوندريا ، والنواة .

(أ) النفاذية خلال الأغشية Membrane penetration

تتركب معظم الأغشية البيولوجية من طبقة مزدوجة من الليبيدات مغطاة من الجانبين بطبقة من البروتين . وتكون الجزيئات الدهنية فى وضع عمودى على سطح الغشاء . والنهايات المحبة للماء ترتبط بمجموعات على البروتين . وقد ثبت أن مقدرة أى مركب على النفاذ تعتمد بدرجة كبيرة على معامل التوزيع بين الدهون ، والماء . والمركب الغريب المحب للدهون lipophilic يمر من الأغشية بعملية الانتشار البسيط ، وتبدأ بالمرور من الوسط المائى إلى الوسط الدهنى للغشاء ، وإلى حد معين يتوقف على معامل التوزيع السابق الإشارة إليه ، ثم يحدث الانتشار التدريجى عبر الغشاء ، ثم تنتقل المادة إلى الوسط المائى على الجانب الآخر طبقًا للقوانين الطبيعية المحكومة باتزان التوزيع . ويستمر التحرك عبر الغشاء ، وعند الاتزان يكون تركيز المادة على جانبى الغشاء مساويًا للوحدة ، وهذه النسبة نادرًا ماتحدث مع المواد القليلة الذوبان فى الدهون والمركبات العضوية القطبية القليلة الذوبان فى الدهون تنفذ من الغشاء بصعوبة والمواد التى تتأين تأيناً كاملًا سوف تتأثر أثناء مرورها إذا لم تحتو على مجموعات محبة للدهون .

ومن المعروف أن العديد من المبيدات تكون أحماض أو قواعد متأينة ، ودرجة التأين تؤثر فى ثابت التوزيع ودرجة حموضة الوسط المحيط . وبالرغم من أن الخواص الطبيعية السالفة الذكر (التوزيع والحموضة) تعطى مؤشرًا يفيد فى التنبؤ بمعدل نفاذية المركب الغريب نود التنبيه إلى أن الأغشية البيولوجية لاتعمل كحواجز مطلقة لجميع الجزيئات المتأينة ، ولكن يمكن القول إن تأثيرها نسبى . وعلى سبيل المثال .. مناهضات إنزيم الكولين إستريز الفوسفورية والكارباماتية لكى تحدث فعلها

الإبادى لابدَ أن تمر خلال غلاف العقدة العصبية ، وهذا يتوقف على الخواص الطبيعية والكيميائية للمركب

ولقد درس تأثير حجم الجزىء على معدل النفاذية خلال العقدة العصبية ، ولقد اتضح أنه عند تغيير المجموعات الألكيلية فى السلسلة الجانبية للمركب دون تغير القطر الجزيئى تزداد النفاذية بزيادة عدم القطبية . وفى الحالات التى يزداد قطر الجزىء نتيجة لزيادة المجموعات الجانبية يحدث نقص فى معدل السريان عند التغير من (ك يد٣) إلى (ك يد ٩) ، وحدث العكس ، حيث زادت النفاذية فى المركب ذى (ك ٥ يد ١١) ، وهذا معناه أن الزيادة فى عدم القطبية أكبر من الزيادة فى قطر الجزىء . من هذه الدراسات ثبت أن غلاف العقدة العصبية فى الحشرات يقلل نفاذية المواد المتأينة بمقدار من ٥ - ١٥ ضعف ، وهذا سبب انخفاض سمية كثير من المواد المتأينة والقابلة للتأين (مثبطات الكولين إستريز) فى الحشرات ، بينما هذه المواد ذات سمية عالية على الثدييات ، نظرًا لأن نظام « الأسيتايل كولين - كولين إستريز » فى هذه الكائنات غير محمى بحاجز أيونى . وعلى سبيل المثال : فإن مركب الأميتون ذا الحموضة ٨,٥ يظهر سمية على الفئران تعادل ٣٣٠ مرة لما يحدثه على الذبابة المنزلية . وهذا يفسر على أساس النفاذية الضعيفة نسبيًّا للأميتون المتأين . وهناك بعض مركبات الكاربامات المتأينة ، والتى لها سمية منخفضة للحشرات ، بالرغم من النشاط العالى لهذه المركبات كمناهضات لإنزيم الكولين إستريز خارج جسم الكائن الحى In vitro . ولقد ثبت أن مركبات النيكوتينويدز التى لها قيم من ٧,٤ - ٩ ذات نشاط إبادى تجاه الحشرات ، والمركبات القاعدية تنفذ بصعوبة عند الحموضة الفسيولوجية .

(ب) النفاذية خلال الجليد Integumental membrane

كما سبق القول إن المركب لابد أن ينفذ خلال الحاجز الخارجى لكى يحدث التأثير السام . ومن الثابت اختلاف طبيعة الجدار الخارجى بدرجة كبيرة فى الكائنات المختلفة . وعمومًا .. أثبتت الدراسات أنه يتكون من طبقة خارجية محبة للدهون (غير حية) ، وأخرى غير محبة للماء ، أى أكثر قطبية . وتشابه طبقة الجلد الخارجية أو البشرة فى جلد الثدييات لحد كبير طبقة الكيوتيكل السطحية فى الحشرات ، وكذلك الطبقة الشمعية لكيتين النباتات . كما أن نسيج الأدمة فى الثدييات يماثل الكيوتيكل الداخلى والخارجى فى الحشرات ، حيث يحتوى كل منهما على أنسجة منفذة بدرجة معينة من القطبية . وتعزى السمية المنخفضة لمركب الـ د . د . ت على الثدييات عن طريق الجلد إلى عدم قدرة هذا المركب على النفاذ خلال الجلد . ومن الغريب أن نصف فترة الحياة لهذا المركب فى الفئران والصراصير متماثلة (٣٦ ساعة) ، بمعنى أن الاختلاف فى السمية لاينشأ عن عملية النفاذ ، ولكنه يرجع إلى الاختلاف فى معدل تمثيل الـ د . د . ت فى الحيوانات والحشرات . وعمومًا .. يمكن القول إن النفاذية خلال جليد الحشرات تزداد بزيادة قابلية المركب للذوبان فى الدهون . وتؤدى إذابة المركبات العضوية ذات القطبية العالية فى الأسيتون إلى زيادة معدلات نفاذيتها خلال جدار

الحشرة بدرجة تفوق نفاذية المبيدات العديمة القطبية كالد.د.ت .

وخلاصة القول إن المركب لابد أن تكون له درجة اتزان معينة بين معدل الإذابة فى الدهون والماء Hydrophile-Lipophile balance (HLB) ، فالمبيد ذو القطبية العالية لايمر من الجدار الخارجى للكائن (المحب للدهون) إلا إذا أذيب فى مذيب مناسب ، بينما المادة غير القطبية تفشل فى الوصول لمكان التأثير داخل الجسم ، حيث الوسط قطبى .

(جـ) التخزين والارتباط **Storage and binding**

من المعروف أن المبيدات الكلورينية ، مثل الد.د.ت ، وهى محبة للدهون تنتقل من سوائل الجسم المائية إلى الأنسجة الشحمية (الدهنية) . ومن الطبيعى أن تخزن فى الدهون ، ومن ثم يقل التركيز وبذلك لاتحدث السمية ، وتتوقف الكمية المخزنة على كمية المبيد فى الدم ، وكذلك على كمية الدهن . وبعض المواد النشطة بيولوجيًا قد تتحد أو ترتبط مع بروتينات البلازما ، مما يؤثر على درجة التأثير البيولوجى وطول فترة التأثير . والاتحاد مع أماكن الارتباط البيولوجية عملية عكسية ، حيث توجد الصورة المرتبطة وغير المرتبطة فى حالة اتزان فى جميع الأوقات .

٣ - التداخلات بين التركيب الكيميائى والمستقبل

Chemical receptor Interactions

يعتبر التفاعل بين المركب الكيميائى والمستقبل البيولوجى من أهم العوامل التى تحدد وصول المركب للهدف وإحداث التأثير السام . ومن الثابت أنه قبل أن يتم هذا التفاعل يجب أن تكون للمركب مقدرة على الاقتراب من أماكن معينة ومتخصصة على سطح المستقبل . وهذه الأماكن غالبًا ماتكون مراكز وظيفية لبروتينات الإنزيم المستهدف ، ولابد أن تكون للمبيد صفات تركيبية معينة ، حتى يحدث تلائم وتكامل للمركب مع سطح الإنزيم الذى يحدث عنده التفاعل . ومن أهم هذه الصفات حجم وشكل الجزىء ، والوضع الفراغى ، وكذلك التوزيع الإلكترونى . ولابد من احتواء المركب على مجاميع كيميائية قابلة للاتحاد أو التفاعل مع المجاميع المتخصصة على سطح الإنزيم . وهناك قوى متعددة للارتباط بين المبيد والسطح ، منها :

(أ) القوى الأيونية **Ionie Forces**

الإنزيم بروتينى التركيب ، ويحتوى على عدد من المجموعات القابلة للتأين عند درجة الحموضة الفسيولوجية ، ويحدث الجذب الكهربى بين الأجزاء ذات الشحنة المعينة من سطح الإنزيم والمبيد فى المكان المحتوى على شحنة مختلفة . وهذا الجذب الكهربى يلعب دورًا هامًا فى ربط الإنزيم مع مادة التفاعل Substrate-Enzyme binding . ويحدث ذلك أثناء التحليل المائى للأسيتايل كولين فى وجود إنزيم لكولين إستريز الذى يحتوى سطحه على مكان أنيونى يرتبط بذرة النيتروجين الرباعية الموجودة فى

الأسيتايل كولين (المجموعة الكاتيونية) . ولقد أوضحت الدراسات أن النشاط البيولوجي للمركب تتحدد درجته بطول المسافة بين الموضع الأنيونى والإستراتى . فالمركب المناهض للنشاط الإنزيمى بدرجة كبيرة لابد أن يحتوى على مجموعة كاتيونية على مسافة معينة من المكان الإستراتى . وتظهر هذه الحقيقة إلى حد معين مع كل من المبيدات الفوسفورية العضوية والكاربامات . ومن المحتمل أن النشاط البيولوجى للنيكوتين ومركباته يعتمد إلى حد كبير على التشابه بين تركيبها والأستايل كولين ، ومن ثم تكون له القدرة على الارتباط بالمكان الأنيونى عن طريق الجذب الكهربى .

(ب) قوى فاندر رفالس والروابط الكارهة للماء

Hydrophobic bonding and Van der Waals Forces

يرجع الجذب بين المجموعات غير القطبية إلى قوى فاندرفالس . ويزداد الارتباط عندما تقترب المجموعات المتفاعلة مع بعضها . ودور هذه القوى فى النشاط البيولوجى غير محسوس ، بينما الارتباط الكاره للماء ذو أهمية كبيرة فى تفاعل الجزيئات الصغيرة مع المستقبلات البيولوجية . وهذا الارتباط ينتج من طرد جزيئات الماء بين مجموعتين كارهتين للماء . ولقد أثبتت الدراسات أن النشاط التثبيطى يزداد بزيادة طول السلسلة الألكيلية ، ويصل النشاط البيولوجى أقصاه فى المركبات ذات الست ذرات كربون ، وبعد ذلك يظل النشاط ثابتًا بالرغم من زيادة طول السلسلة الكربونية . وترتبط مقدرة المبيدات الفوسفورية فى تثبيط الكولين إستريز بالقابلية العالية لذرة الفوسفور تجاه الإلكترونات- وتتحسن هذه الخاصية بوجود بعض المجموعات التى لها قدرة على سحب الإلكترونات ، مثل P-nitrophenol فى البارأوكسون . ومرة أخرى تحدد هذه الخاصية قدرة المركبات على الارتباط بالجزء المحب للنواة Nucleophilic على المركز النشط . ولايشترط وجود هذه الخاصية إذا كانت السلسلة الجانبية تحتوى على مجموعة كاتيونية قادرة على الارتباط بالمكان الأنيونى على سطح الإنزيم ، وتبدو المركبات التى لاتحتوى على المجموعة الكاتيونية (دون صفات إلكتروفيلية) شاذة ، حيث إنها تحدث نشاطًا عاليًا للكولين إستريز . وقد استنتج أن التثبيط العالى لمركبات الفوسفات الألكيلية والفوسفورثيولات ينتج من الارتباط الكاره للماء القوى على سطح الإنزيم ، ولقد اتضح أن النشاط التثبيطى لمركب الفينايل – ن – ميثايل كاربامات على إنزيم الكولين إستريز يرتبط بدرجة كبيرة بالملاءمة الجزيئية للمكان النشط ، وكلما زاد حجم الألكيل المستبدل (ر) على حلقة الفينايل ، يزيد من النشاط التثبيطى . وفى جميع الحالات وجد أن الاستبدال فى الوضع « ميتًا » على الحلقة هو الأمثل . وقد ثبت أن الارتباط قد يحدث بمنطقة تبعد ٥ انجستروم عن المركز النشط . وقد افترض أن مكان ارتباط الألكيل مماثل للمكان الأنيونى للإنزيم ، والاتحاد ناتج من رابطة فاندرفالس ، وهذا هو نفس المكان المسئول عن ارتباط الألكيل فوسفات ، والذى يبعد بمسافة ٤ أنجستروم من المركز الإستراتى شكل (٢ – ٢) .

يد٣ ك يد ن ك — أ —

شكل (٢ – ٢) : التركيب العام لمركبات الفينايل – ن – ميثايل كاربامات .

وخلاصة القول إن الإحلالات الكارهة للماء « هيدروفوبية » يمكن أن تحسن من مقدرة المركبات على أن ترتبط ، وبالتالى تتفاعل مع المستقبلات البيولوجية بدرجة ملحوظة من خلال قوى فاندرفالس والهيدروفوبية ، وفى بعض الحالات كما فى الفوسفات الألكيلية قد يعوض هذا التحسن عدم تفاعل المجموعة الوظيفية .

(جـ) تفاعلات الازدواج القطبى Dipole - dipole

بالإضافة إلى الجذب الكهربى بين الجزيئات والمستقبلات التى تحمل شحنة عكسية ، فإنه يمكن أن يحدث جذب إلكتروإستاتيكى من خلال الازدواج القطبى للأقطاب المشحونة بشحنتين مختلفتين تتأتى من وجود مركزين ، أحدهما غنى ، والآخر فقير فى الإلكترونات على كل من المستقبل والمركب الكيميائى المتفاعل . ومن أهم هذه التفاعلات تكوين الرابطة الأيدروجينية . وقد تتكون معقدات مشحونة نتيجة للارتباط الجزيئى بين المركبات التى تعطى إلكترونات ، والأخرى التى تستقبلها ، وهذا يحدث مع بعض المبيدات الكلورينية التى تؤثر على الوظائف العصبية فى الحشرات والثدييات ، حيث إن الد . د . ت يمكن أن يتحد مع بعض مكونات الحبل العصبى فى الصرصور . وثبت أن مقاومة الصرصور الألمانى لفعل الديلدرين ترجع إلى نقص قدرة المركب على الارتباط بالمكونات العصبية فى الحشرة المقاومة .

(د) الروابط الاشتراكية Covalent bonds

وجد أن المواد القادرة على التفاعل مع المستقبل من خلال تكوين الروابط الاشتراكية لها تأثيرات سامة عالية للعديد من صور الحياة ، كما فى المواد المؤلكلة (الخردل الكبريتى النيتروجينى – ألكيل ميثان سلفونات – إثيلين أمين) ، والتى تستخدم كمعقمات كيميائية ، أو لعلاج السرطانات .

شكل وحجم الجزىء Molecular shape and size من أهم العوامل التى ترتبط بالنشاط البيولوجى للمركب . ولقد أثبتت الدراسات أنه لكى يبدأ النشاط البيولوجى لابد أن يناسب المركب سطح المستقبل . وفى بعض الحالات يتوقف النشاط على وجود الحلقة العطرية المسطحة ، وهذا هو سبب قلة نشاط المركب (١) بمقدار ١٠٠٠ مرة أقل من المركب (٢) تجاه إنزيم الكولين إستريز .

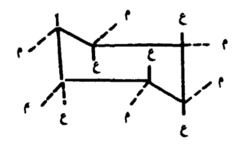
شكل (٢ـ٣) وفى مركبات الفينايل كاربامات وجد أنه فى حالة استبدال الهالوجين ، فإن النشاط التثبيطى والسمية على الكولين إستريز ترتبط أو تزداد بزيادة قوى فاندرفالس لذرة الهالوجين ، خاصة فى الوضع أورثو ، مما يؤكد أهمية الملاءمة الجزيئية للكاربامات مع المكان المنشط للإنزيم . ومبيدات الكلور الحلقية « السيكلودايين » من أحسن الأمثلة عن أهمية الشكل والحجم الجزيئى للنشاط البيولوجى . ولقد ثبت أن وجود مركزين ذوى كهربية سالبة فى هذه المركبات ضرورى لإحداث التركيب الفعال . وفى مركب الديلدرين ثبت أن مشابه الـ exo-epoxide أكبر سمية على الذباب المنزلى بحوالى ٦ مرات من المركب المشابه endo-epoxide .

O
‖
O C NHCH$_3$
CH(CH$_3$)$_2$
(١)

O
‖
O CNHCH$_3$
CH (CH$_3$)$_2$
(٢)

شكل (٢ - ٣) : العلاقة بين شكل وحجم جزىء المبيد على مقدرة تثبيط نشاط أنزيم الأسيتايل كولين إستريز .

والاختلاف الكبير فى القدرة الإبادية لمشابهات الهكساكلوروسيكلوهكسان يوضح أهمية شكل وحجم الجزىء فى تقدير النشاط البيولوجى ضد الحشرات المستهدفة . فالاستبدال على ذرات الكلور الست فى الجزىء يمكن أن يحدث فى مستوى الحلقة (م) ، أو عمودياً (ع) ، لذلك فإن المشابهات تتوقف على وضع ذرات الكلور الست فى الحلقة . ومن المشابهات العديدة توجد المشابهة « جاما » ، حيث توجد ذرات الكلور فى الترتيب ع ع ع م م م ، وله نشاط إبادى ملحوظ شكل (٢ـ٤) .



شكل (٢ - ٤) : أثر وضع ذرات الكلور على حلقة البنزين والفاعلية .

ومن الممكن أن يتكون مركزان سالبا الكهربية من الوضع الفراغي لذرات الكلور في مستوى الحلقية والعمودية عليها . وطريقة إحداث الأثر السام لهذه المركبات يرتبط بالمقدرة على التفاعل مع مكونات الجهاز العصبي المركزي . ويبدو أن إحداث القتل يرتبط بالحجم الكلي والترتيب الفراغي لهذه المركبات بما يحدد مقدرة المركزين السالبين على الاقتراب من بعض المراكز الموجودة على المستقبلات Receptors . والدراسات الحديثة للعلاقات بين التركيب والنشاط على عدد كبير من مشتقات الـ د . د . ت تؤكد أن النشاط الإبادي لهذه المركبات يرتبط أيضًا بحجم وشكل الجزيء ، والفاعلية ترتبط بدرجة ملحوظة بطبيعة المجموعات الاستبدالية من ر١ حتى ر٦ .

والاستبدالات من ر٣ حتى ر٦ تؤدي إلى تكوين مركبات مختلفة الفاعلية والسلوك تحتوي على واحد أو أكثر من المجموعات : أيدروجين – فلور – كلور – بروم – ميثايل – ميثوكسي – نيترو – سيانو .. أما الاستبدالات في المجاميع ر١ ، ر٢ غالباً ما تكون مجموعات صغيرة غير قطبية ، مثل : الفلور ، والكلور ، والبروم ، والميثوكسي ، والأيزوكسي ، والإيثايل حتى يمكن الحصول على أقصى فعالية ونشاط إبادي (شكل ٢–٥) .

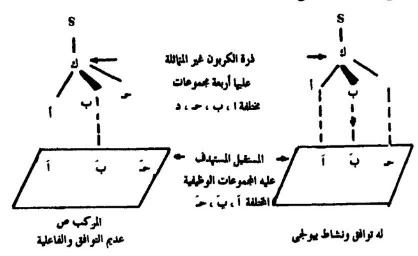
ر٣
ر١ ك ر٢
ك
ر٤ ر٦
ر٥

شكل (٢ – ٥) : أثر المجموعات الأستبدالية على فعالية الـ د. د. ت .

الكيمياء الفراغية Stereochemistry : الترتيب الفراغي الكيميائي لأي مركب له نشاط بيولوجي يعكس بوضوح الفراغ الكيميائي لسطح المستقبل من مفهوم ضرورة حدوث مواءمة بين المركب والمستقبل target site . وإذا وجدت المادة في أكثر من ترتيب فراغي يلاحظ أن مشابهًا واحدًا فقط هو القادر على إحداث الاستجابة والفعل البيولوجي . ومن الثابت أن المشابهات الخاصة بالمركب الواحد تختلف في احتلال المجموعات الاستبدالية لمواقع مختلفة في الفراغ ، والتخصص أو الوضع الفراغي يفسر طبيعة وميكانيكية التفاعلات بين المركب (المبيد) والمستقبل (في الآفة المستهدفة أو الكائن الحي) . وسنتناول باختصار التفاعلات بين المركب (المبيد) والمستقبل (في الآفة المستهدفة أو الكائن الحي) . وسنتناول باختصار شديد التشابه الضوئي والهندسي :

أ – التشابه الضوئى Optical isomerism : المركبات التى تحتوى على ذرة رباعية التكافؤ ، ومرتبطة بأربع مجموعات استبدالية مختلفة يوجد لها مشابهان يطلق عليهما Enantiomorphs ، أحدهما صورة للآخر فى المرآة . الأول يسبب انحراف الضوء المستقطب إلى اليمين (+) ، والآخر إلى اليسار (–) ، وكذلك يوجد لكل مشابه ترتيب فراغى معين وواحد يجعله يتلاءم مع السطح المستقبل .

وشكل (٢–٦) يوضح هذا الوضع ، فإذا كانت الاستجابة البيولوجية للمركب تعتمد على المجموعات الطرفية أ ، ب ، جـ ، والتى تتلاءم مع المجموعات الوظيفية أَ ، بَ ، جَـ الموجودة على سطح المستقبل ، فإن المشابه س هو الذى يملك التوافق ، وبالتالى يحدث الفعل البيولوجى ، بينما المركب ص غير قادر على إحداث التفاعل :



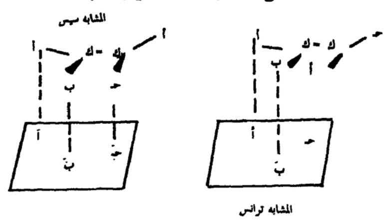
شكل (٢ – ٦) : العلاقة بين الترتيب الفراغى للمبيد والتوافق مع الهدف والفاعلية .

وإذا ارتبط النشاط البيولوجى بارتباط المركب بالمستقبل خلال مجموعتين فقط من المجموعات الاستبدالية ، فإن المشابهين يحدثان استجابة بيولوجية . ومن أمثلة المركبات التى لها مشابهات ضوئية ذات نشاط وفعالية مختلفة تلك التى تتواجد طبيعيًا ، حيث إن المشابه الطبيعى وحده يحدث الأثر البيولوجى بمقدار ١٥ – ٢٠ مرة أكثر من المشابه الآخر الذى لايتواجد طبيعيًا ، كما فى مركبات Epinephrine ، ونفس الشىء فى مركبات البيرثرينات ، حيث وجد أن أقصى نشاط يرتبط بالصورة الدكسترو المستقطبة للضوء ناحية اليمين D-Forms ، والتى توجد فى النباتات . والعكس وجد فى حالة النيكوتين ، حيث إن مشابه الليفو المستقطب للضوء ناحية اليسار L-Forms أكثر نشاطًا مع الدكسترو ، وهذا يوضح أن الاختلاف بين المشابهين يتوقف على نوع الكائن الحى وطبيعة المركب .

وربما ينتج النشاط الضوئى للمبيدات الفوسفورية فى وجود مركز غير متماثل فى المجموعة التاركة ،

وفى حالة مركبات الفوسفات ينتج من وجود أربع مجموعات مختلفة مرتبة حول ذرة الفوسفور المركزية ، ومن الثابت وجود فروق فى السمية والمقدرة على تثبيط إنزيم الكولين إستريز بين الصور الضوئية المختلفة . ففى أحد مشتقات الإيثايل فوسفونوثيولات تزيد مقدرة مشابه الليفو بمقدار ١٠ - ٢٠ مرة عن الدكسترو ، بينما حدث العكس مع مشتقات الميثايل فوسفوثيولات . ولقد أوضحت البحوث الحديثة ارتباط السمية القصوى لمبيد الملاثيون والملاأوكسون بمشابه الدكسترو .

(ب) التشابه الهندسى Geometrical isomerism : ثبت وجود فروق كبيرة فى النشاط البيولوجى بين المشابهات الهندسية . فالمشابهان سيس Cis وترانس trans يختلفان عن بعضهما فى الخواص الطبيعية ، مثل : الذوبان فى الماء ، ومعامل التوزيع ، كما أن الفروق فى الفعالية البيولوجية قد ترجع إلى التفاوت فى معدلات النفاذية والانتقال إلى مكان التأثير . والاحتمال الأكثر قبولاً أن الاختلافات البيولوجية بين السيس والترانس يمكن أن ترجع الترتيب الثلاثى الأبعاد لجزىء أحد المشابهات ، بما يجعله يتواءم تركيبيًا مع مناطق معينة على سطح المستقبل ، كما فى شكل (٢-٧) .



شكل (٢ - ٧) : العلاقة بين المشابهات الهندسية والتوافق مع الهدف والفاعلية .

وهناك حالات يعتمد التفاعل البيولوجى فيها على ارتباط مركزين فقط فى المركب (المشابه) مع مركزين على سطح المستقبل (أ، ب) ، فمن المحتمل أن يحقق كلا المشابهين فعالية متشابهة لتشابه أ ، ب مع أَ ، بَ ، فى المشابهين . وفى حالات أخرى يستلزم تحقيق النشاط البيولوجى ارتباط ثلاثة مراكز فى كل من المشابه وسطح المستقبل وهناك يكون المشابه سيس فقط فعالاً بينما الترانس عديم الفعالية . ومن المركبات الفوسفورية العضوية « الفوزدرين والبومايل » شكل (٢-٨) .

ولقد ثبت أن المشابه سيس للفوزدرين أكثر سمية بمقدار من ٢٠ إلى ٥٠ مرة ، كما فى المشابه ترانس ضد الفئران والذباب المنزلى على التوالى . والفرق فى المقدرة على تثبيط إنزيم الكولين إستريز بينهما ١٠٠ مرة .. وعلى النقيض من ذلك .. تساوت سمية مشابهى البومايل ، وكان الفرق طفيفًا فى التأثير على الإنزيم . والمسافة الموجودة داخل الجزىء بين مجموعة « الفوسفوريلوكسى » ومجموعة

(سيس) (ترانس)

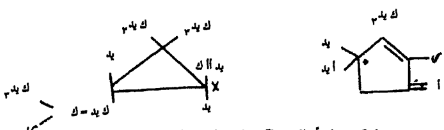
شكل (٢ – ٨) : التركيب الكيميائى لمبيدات الفوزدوين والبومايل .

« الكربوميثوكسى » هى التى تحدد مدى مواءمة المشابه للارتباط بالمستقبل وإحداث الفعل البيولوجى . ولقد أثبتت الدراسات أن المسافة المثلى ٥ أنجستروم ، كما فى السيس فوزدرين ، وكان مع مشابهى البومايل ٤,٨ أنجستروم . ومع مشابه الترانس فوزدرين وجدت المسافة ٣,٣ أنجستروم فقط ، مما يمنع ذرة الفوسفور من الارتباط عند الوضع الإستراتى ، وبالتالى يحدث نقص فى نشاط تثبيط الكولين إستريز ، حيث إن التجاور القريب لمجموعة الكربوإيزوكسى الكبيرة مع ذرة الفوسفور يمكن أن ينتج عنه تداخل فراغى مع تفاعل الفسفرة عند الموضع الإستراتى .

ومن أحسن الأمثلة على ارتباط النشاط البيولوجى بالتشابه الهندسى للمركبات هى مركبات البيرثرينات الطبيعية أو المخلقة Pyrethroid ، حيث يحتوى البيرثرين الطبيعى على أربعة إسترات تنتج من تكثيف اثنين من الكحولات الكيتونية ، وهما : البيرثريلون والسينيرولون مع حامضى الكريزانثيميك والبيرثريك . كما هو اضح من التركيب البنائى شكل (٢ – ٩) ، فإن لكل كحول مشابهين سيس وترانس نتيجة لوجود السلسلة الجانبية غير المشبعة علاوة على وجود مشابهات ضوئية نتيجة لوجود ذرة كربون غير متماثلة . وحلقة السكلوبروبان فى كلا الحامضين تحتوى على ذرتى كربون غير متماثلين ومتجاورتين ، مما يؤدى إلى وجود مشابهين ضوئيين « يمينى – L ويسارى – d » ، كما أن السلسلة الجانبية غير المشبعة لمجموعة الكربوكسيل الحامضية تشير لوجود مشابهى السيس والترانس . وحيث إن حلقة السيكلوبروبان ذات مستوى محدد ، فإن حامض الكريزانثيميك تكون له أربعة أشكال هى : الـ سيس – دى سيس – الـ ترانس – دى ترانس . والإسترات الموجودة فى الطبيعة دائماً تحتوى على دى ترانس للحامض ، ودى سيس للكحولات . وهذه المخاليط تعطى إبادة حشرية عالية ضد بعض الحشرات ، ويعيبها عدم الثبات الضوئى لوجود المراكز الحساسة للضوء .

ثانياً : النشاط والفاعلية الكيميائية Chemical reactivity

كثير من المواد ذات النشاط البيولوجى تكون غير فعالة كيميائيًّا ، وتنشأ فاعليتها بالارتباط



شكل (٢ – ٩) : التركيب البنائى للشق الكحولى والحامض للبيرثرين الطبيعى .

البيرثرلون ر : ك يد$_{٢}$ ك أ = ك يد ك يد = ك يد$_{٢}$ كريزانثيميك ر = ك يد$_{٣}$

السينيرولون ر : ك يد$_{٢}$ ك يد = ك يد ك يد$_{٣}$ بيرثريك ر = ك أ أ ك يد$_{٣}$

بمستقبلات خلوية متخصصة ، أو من وجودها الطبيعى فى الوسطى الحيوى . وتوجد مواد أخرى يتوقف نشاطها البيولوجى على التفاعل الكيميائى مع مجموعات وظيفية متخصصة على السطح المستقبل ، وعادة تكون رابطة اشتراكية نتيجة للتفاعل . وترتبط درجة النشاط البيولوجى لهذه المركبات بالصفات التركيبية لذرة أو مجموعة متخصصة فى الجزىء ، والتى من خلالها يحدث التفاعل مع المستقبل . ومن أوضح الأمثلة على هذا الوضع تثبيط نشاط الكولين إستريز بالمبيدات الفوسفورية العضوية . والتثبيط ينتج من الهجوم الإلكتروفيلى لذرة الفوسفور على الجزء المحب للنواة « النيوكلوفيلى » فى المركز النشط للإنزيم . والتفاعل التالى يبين فسفرة الإنزيم من خلال تكوين

الانزيم + (رَ)$_{٢}$ فو (أ) س المبيد

الانزيم ... (رَ)$_{٢}$ فو (أ) ....س ← (رأ)$_{٢}$ فو (أ) انزيم + س

رابطة اشتراكية ، وتنطلق المجموعة (س) من المركب الفوسفورى . وتعتمد عملية التثبيط إلى مدى كبير على الصفه الإلكتروفيلية لذرة الفوسفور ، والتى تحددها المجموعات المرتبطة بها ، ونظرًا لأن التحلل القلوى للمبيدات الفوسفورية يحدث بنفس الميكانيكية السابق الإشارة إليها (هجوم ثيوكلوفيللى بواسطة مجموعة الأيدروكسيل على ذرة الفوسفور الإلكتروفيلية) ، فقد لوحظ وجود علاقة خطية بين ثوابت التحلل المائى Hydrolysis constants وثوابت المعدلات الثنائية الجزىء ، فيما يتعلق بالتفاعل مع الكولين إستريز . وإذا كان ميل ذرة الفوسفور للإلكترونات كبيرًا جدًا ، فسوف تتحلل المادة باستمرار قبل إحداث التأثير التثبيطى . وليس من المهم حدوث التثبيط بعمليات الفسفرة ، ولكن الأهم هو استمرار ومدى ثبات الإنزيم المفسفر تجاه التحلل المائى ، ومن ثم يزداد الثبات ويحدث التثبيط بدرجة مؤثرة إذا كانت المجموعات المرتبطة بذرة الفوسفور تعطى إلكترونات Electron releasing . ولقد أثبتت الدراسات ضرورة تواجد المجموعات التالية ، حتى يحدث تثبيط مؤثر للكولين إستريز بواسطة المبيدات الفوسفورية العضوية :

مجموعة (س) قادرة على سحب الإلكترونات بقوة ، وهذه المجموعة هى التى يحل محلها الإنزيم أثناء تفاعل الفسفرة .

وجود مجموعات ر ، رَ المانحة للإلتكرونات ، أو لها قدرة ضعيفة على سحب الإلتكرونات . ويوضح ذلك فى شكل (٢ـــ١٠) .

(كب) أ
||
مجاميع مانحة للإلكترونات ر — فو — مجموعة ساحبة للإلكترونات + س
رَ

شكل (٢ – ١٠) : المجموعات الساحبة والمانحة للالكترونات فى المبيد الفوسفورى .

وتزداد الخاصية الإلكتروفيلية لذرة الفوسفور بوجود الأكسيجين السالب الكهربية فى الموضع فو ، وبذلك تقل كفاءة المركبات « الثيونو Thiono » التى تحتوى على ذرة الكبريت المرتبطة بالفوسفور ، بدلًا من الأكسجين . ويرجع الاختلاف الكبير فى تثبيط الإنزيم بين مركبات الفوسفات والفوسفوروثيونات إلى الاختلاف فى الكهربية السالبة بين ذرات الأكسجين والكبريت . وقد أُعْتِقَد أن ذرة الأكسجين ربما تكون هامة فى الارتباط الأيدروجينى ، كما أن المجموعات ر ، رَ عبارة عن مجموعات الكوكسى صغيرة فى الفوسفات (ك يد٣ ، ك٢ يد٥) ، بينما تكون عبارة عن مجموعات ألكيل فى حالة الفوسفونات والفوسفينات . ومن الثابت قلة النشاط التثبيطى للمركبات التى تحتوى على سلاسل ألكيلية كبيرة ؛ مما يؤدى إلى تأثيرات فراغية غير ملائمة عند تفاعلات الفسفرة ، فتقل بذلك مقدرة ر على إعطاء الإلكترونات ، والتى تزيد من ثبات الإنزيم المفسفر .

وفى المركبات التى تختلف فيما بينها فى المجموعة س الساحبة للالكترونات يرتبط النشاط التثبيطى بمقدار قوة المجموعة الساحبة وعندما تكون س فى الوضع ميتا أو بارا على حلقة الفينيل ، فإنه يمكن تقدير قوة سحب الإلكترونات كميًّا عن طريق ثابت هاميت للمستبدل العطرى ، وهو يعبر عن مقدرة إعطاء الإلكترونات للمجاميع الإحلالية بالنسبة للأيدروجين (الثابت = صفر) . وبذلك تكون المجموعة التى لها ثابت موجب (+) ذات قوة سحب للإلكترونات أكبر منه فى الأيدروجين ، بينما المجموعة السالبة (–) يكون لها ميل لإعطاء الإلكترونات للنظام الموجودة فيه . وعندما لاترتبط المجموعات الاستبدالية مباشرة بحلقة الفينيل ، فإن إسهامها فى فاعلية ونشاط الجزىء يتم الحصول عليه من ثابت آخر يرتبط بالقطبية يسمى « ثابت تافت Taft,s للقطبية » . ولقد لوحظ وجود علاقة بين هذا الثابت وثابت الثنائية الجزىء فيما يتعلق بتنشيط الكولين إستريز فى مركبات « ميثايل ٢ و ٤ و ٥ تراى كلوروفينيل – ن – ألكيل فوسفورو أميدات » .

وبالرغم من أن النشاط يزداد بمقدرة ر ، رَ إعطاء الإلكترونات ، فإن التأثيرات الفراغية لهذه المجموعات أكثر أهمية فى تقدير النشاط والفاعلية .

الأطراف أو المجاميع الحرة Free radicals ، وهى عبارة عن جزيئات تحتوى على إلكترونات غير مزدوجة . وبسبب فاعليتها العادية ، فإنها لاتستمر طويلًا لعدم الثبات تحت الظروف الطبيعية العادية . وبعض مبيدات الحشائش التابعة لمجموعة ثنائية البريديليوم ، مثل : الدايكوات ، والباراكوات تختزل معطية أطراف حرة ثابتة وقابلة للذوبان فى الماء . ويحدث ذلك عن طريق إضافة إلكترون واحد . ويرتبط النشاط الإبادى لهذه المركبات بمدى سهولة الاختزال وتكوين الأطراف الحرة . وهذه المركبات تؤثر فى عملية التمثيل الضوئى للأنسجة الخضراء .

دايكوات

باراكوات

ولقد وجد أن نشاط مركبات ١ و ٣ – بنزودايوكسول » فى تنشيط كفاءة الكاربامات ربما ينشأ من مقدرتها على تكوين أطراف حرة متماثلة عند إزالة ذرة أيدروجين من مجموعة الميثيلين فى الحلقة الخماسية . ويرتبط النشاط بطبيعة المجموعة الاستبدالية على حلقة الفينايل ، ويكون أعلى مايمكن عندما تكون ر عبارة عن مجموعات نيترو (ن أ ٢) ، أو ميثوكسى (ك يد٣ أ) . والطرف الحر الناتج من إزالة الأيدروجين من مجموعة ١ و ٣ بنزودايوكسول يصبح ثابتًا بإضافة إلكترون واحد ، كما فى المعادلة السابقة . ومازال هذه الموضوع فى حاجة لمزيد من الدراسة .

تمثيل المركبات Metabolism عملية التمثيل يمكن أن تكون عاملاً محددًا للتأثير البيولوجي للمبيدات . فالانهيار الإنزيمى قد يمثل مصدر الفقد الرئيسى فى كفاءة المركب ، وقد يمنعها من الوصول لمكان التأثير بتركيز كافٍ لإحداث الأثر البيولوجي . ولقد ثبت أن سمية مشتقات ال د. د. ت فى الحشرات المقاومة ترتبط بحساسية ذرات الأيدروجين الموجودة على حلقة البنزين لهجوم إنزيم د. د. ت ديهيدروجينيز . والاختلاف فى نشاط إنزيمات الهدم بين المركبات المختلفة يمكن أن يستغل فى تخليق سموم جديدة ذات اختيارية معينة ، ولذلك فإن مركبات الملاثيون والملاأوكسون قليلة السمية نسبيًّا لأنواع الثدييات بسبب النشاط العالى لإنزيم الكربوكسى إستريز فى الثدييات ، عنه فى الحشرات . وعملية التمثيل لاينتج عنها دائمًا فقد فى النشاط البيولوجي . وهناك مايعرف بالتمثيل التنشيطى داخل الكائن الحى . وبعض المبيدات الحشرية الفوسفورية التابعة لمجموعة الفوسفوروثيونات ، مثل الباراثيون ، تكون غير نشطة فى تثبيط إنزيم الكولين إستريز ، ولكن السمية العالية لهذه المركبات تعتمد كليًّا على أكسدتها داخل الكائن الحى (بعملية فقد الكبرتة) وتحويلها إلى الفوسفات المقابل « البارأوكسون » ، وهو مثبط قوى جدًّا لهذا الإنزيم .

ثالثا : العلاقة بين التركيب الكيميائى والفاعلية البيولوجية

وسنحاول فيما يلى – وباختصار شديد – إلقاء الضوء على العلاقة بين التركيب الكيميائى والفاعلية البيولوجية على الحشرات والثدييات فى بعض مجاميع المبيدات الموجودة ، والتى نجح بعضها فى ميدان التطبيق الفعلى فى برامج مكافحة الآفات ، وبعضها الآخر استبعد تمامًا لخطورتها وسميتها الزائدة على الإنسان والحيوان . وبعض المركبات مازالت تمثل الاحتياطى المستقبلى ، وسوف يدفع بها إلى التطبيق فى الوقت المناسب :

١ – إسترات الميثايل كاربامات Methyl Carbamate esters

تعتبر إسترات الميثايل كاربامات من أهم المبيدات الحشرية النموذجية لعدة اعتبارات ، منها أن معظم مركباتها توجد على صورة بلورات ، ومن ثم يمكن الحصول عليها فى صورة عالية النقاوة وبدون شوائب ، كما أنها عديمة الرائحة ، وتمتاز بالثبات البيئى ، وعلى العكس من ذلك تنهار بالوسائل البيولوجية . وهذه الصفات جعلت مركبات الميثايل كاربامات بعيدة عن احتمالات إحداث التأثيرات التكسيوكولوجية السامة ، مثل : إحداث السرطانات ، والطفرات ، والتشوهات ، والتأثيرات العصبية المتأخرة . ومن أخطر عيوب هذه المركبات السمية الحادة العالية للحشرات والثدييات ، وهذا يرجع إلى غياب عامل التأخير delay Factor (الذى يعطى الكائن الحى فرصة لمجابهة المركب وتحليله أو تكسيره) ، ومعظمها يحدث تأثيرات مباشرة فى مناهضة إنزيم الكولين إستريز فى الحشرات والثدييات . وهذا عكس مايحدث مع مركبات الفوسفورثيونات التى لابد من حدوث تنشيط لها داخل الكائن الحى ، حتى يحدث التسمم ، وهذا يوفر للكائن عامل التأخير ، ويسمح له بتحليل المركب بإنزيمات الكربوكسى إستريز . ويؤدى الاشتقاق بإحلال ذرة

الأيدروجين المرتبطة بنيتروجين الكارباريل بمجموعات فعالة أخرى إلى توفير عامل التأخير فى مبيدات الميثايل كاربامات ، وهذا أدى إلى إنقاص سمية المركبات على الثدييات . والمجموعة تكون إما أسيل أو ألكيل - أريل ثيوكاربامات وغيرها .

شديد السمية قليل السمية

ويوضح جدول (٢-١) النشاط البيولوجى لبعض مشتقات الكربوفيوران (مبيد حشرى من مجموعة الميثايل ثيوكاربامات موصى باستخدامه فى مصر على صورة محببات لمكافحة بعض حشرات التربة) .

جدول (٢ - ١) : النشاط البيولوجى لبعض مشتقات مبيد الكربوفيوران .

الرقم	ر	ج ق ٥٠ للذباب	ت ق ٥٠ للبعوض	ج ق ٥٠ للفأر
١	يد (كاربوفيوران)	٦,٧ ميكروجرام/جم	٠,٠٥٢ جزء فى المليون	١٠ مللجم/كجم
٢	كب - فينايل	٩,٣	٠,٠٠٤٥	٢٥ - ٥٠
٣	كب - ٢ - تولويل	٣,٧	٠,٠٠٤	١٠٠ - ١٢٥
٤	كب - ٣ - تولويل	٦,٥	٠,٠٠٤	٢٥ - ٥٠
٥	كب - ٤ - تولويل	٩,٧	٠,٠٠٤٥	١٠٠ - ١٢٥
٦	كب - ٢ و ٤ - زيليل	٩,٠	٠,٠٠٣	٥٠ - ١٠٠
٧	كب- ٤ - ت - بيوتايل فينايل	٢,٧	٠,٠٠٢٥	٧٥
٨	كب - ٢ - ميثايل - ٤ - ت - بيوتايل فينايل	٧,٥	٠,٠٠٢	٧٥ - ١٢٥
٩	كب - ٤ - بر - فينايل	٩,٠	٠,٠٠٤	٥٠ - ٧٥
١٠	كب - ٣ و ٤ - ا ك يد٢ - أ فينايل	٥,٠	٠,٠٠٦٥	١٠ - ٢٥
١١	كب - ميثايل	٤,٠	٠,٠٢٦	٢٠
١٢	كب - ايثايل	١٢,٨	٠,٠٢٤	١٠ - ١٥

يتضح من هذا الجدول ان مشتقات الأريل والألكيل الكبريتية لمركب الكربوفيوران أظهرت تغيرات طفيفة فى التأثير البيولوجى للذباب ، حيث كان متوسط الجرعة السامة النصفية للإحدى عشر مشتقًا ٧,٣ ميكروجرام/كجم ، بالمقارنة بالقيمة ٦,٧ ميكروجرام/كجم لمبيد الكاربوفيوران . وإذا أخذ الوزن الجزيئى للمركبات كأساس للمقارنة ، لوجدنا زيادة سمية المشتقات عن المركب الأصلى ، نظرًا لزيادة وزنها الجزيئى عن الكربوفيوران . وعلى العكس .. أظهرت المشتقات زيادة فى الفاعلية ضد يرقات البعوض تراوحت من ٢ إلى ٢٥ مرة مثل الكاربوفيوران ، ويعزى ذلك لزيادة الذوبانية فى الدهون ، ومن ثم تمتص سريعًا داخل أجسام اليرقات الموجودة فى المياه المعاملة . ومن جهة أخرى .. تحسنت صفة السمية على الفئران ، وهذا يرجع لسرعة تحلل معظم المشتقات داخل الحيوان .

وهناك مركبان من مجموعة الثيوداى كاربامات دخلت إلى النطاق التجارى هما : اللارفين ، و CGA 73102 . وهذه المركبات أقل سمية للذباب المنزلى ، بالمقارنة بالميثايل كاربامات ، ولكنها أكثر سمية ليرقات البعوض . وفى الجانب الآخر تعتبر هذه المركبات أقل سمية على الثدييات ، وذلك لأنها أقل مقدرة على تثبيط نشاط إنزيم الكولين إستريز . وهذا التعارض بين الفاعلية الشديدة على الحشرات والسمية القليلة على الثدييات يشير إلى وجود سبل أخرى للتأثير أو لفقد السمية ، بخلاف الفعل على هذا الإنزيم كما يوضحها جدول (٢ــ٢) .

جدول (٢ - ٢) : كفاءة بعض المبيدات على الحشرات والثدييات .

المركب	الجرعة النصفية القاتلة مللجم/جم			النشاط المناهض للكولين إستريز	
	الذباب	يرقات البعوض	الفئران	BACHE	HFACHE
Carbo Furan	٦,٧	٠,٠٥٢	١٠	$١,٩ \times ١٠^{٦}$	$١,٣ \times ١٠^{٧}$
Thiobiscarbofuran	١٩	٠,٠٠٧	٥٠—١٠٠	$٢,٥ \times ١٠^{٤}$	$٩,٢ \times ١٠^{٤}$
MIP	٤١	٠,٠٣٨	١٦	$٧,٥ \times ١٠^{٥}$	$٧,٧ \times ١٠^{٥}$
Thiobis MIP	٨٥	٠,٠٠٥٦	٢٠٠	$٢,٧ \times ١٠^{٤}$	$٢,٣ \times ١٠^{٤}$
Propoxur	٢٢	٠,٣٣	٢٤	$٤,٣ \times ١٠^{٤}$	$١,٢ \times ١٠^{٦}$
Thiobispropoxur	٣٥	٠,٠٤١	٧٠٠	$٤,٦ \times ١٠^{٣}$	$٢,٨ \times ١٠^{٤}$

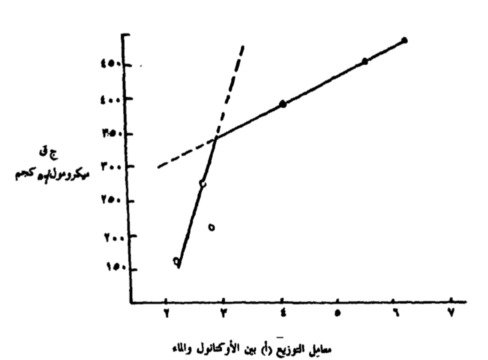
BACHE إنزيم دم الأبقار . HFA chE إنزيم رأس الذباب .

ولقد ثبت أن السمية على البعوض والفئران ترتبط لحد كبير بمدى ذوبان المركب فى الدهون ، وكرهه للماء Hydrophobic character . ويوضح شكل (٢-١١) العلاقة بين السمية للفئران (ج.ق. ٥٠ ميكرومول/ كجم) ولوغاريتم معامل التوزيع « أ » لسلسلة من مشتقات الكاربوفيوران بين الأوكتانول والماء .

٢ - المركبات الفسفورية العضوية

وضع العالم الكبير شرادير Schrader التركيبة العامة لإسترات حامض الفوسفوريك الفعالة بيولوجيًا كما يلى :

ر١   (كب) أ
فو
ر٢   أسيل



شكل (٢ - ١١) : العلاقة بين سمية المركب للفئران ولوغاريتم معامل التوزيع بين الأوكتانول والماء .

واشترط ضرورة وجود ذرة كبريت أو أكسجين مرتبطة مباشرة بالفوسفور الخماسى ، أما مجموعات ر ١ ، ر ٢ ، فقد تكون الكوكسى او آلكيل أو أمين ، بينما الأسيل عبارة عن أنيونات الأحماض العضوية أو غير العضوية ، مثل : الفلورين ، أو السيانات ، أو الثيوسيانات ، أو أية مركبات حامضية (أنيولات – ميركابتيدات) . وعندما تكون فوسفورولوكسى يطلق عليها « أسيل شرادير » . وكما سبق القول ، فإن هذه المركبات الفوسفورية تحدث تأثيراتها كمناهضات لإنزيم الكولين إستريز بعملية الفسفرة . ولقد اقترح النظام « P-XYZ » ، وفيها يكون لإلكترون الرابطة « P—X » قبول بمجموعات Z,X,Y ، وتعارف على أن Z عبارة عن أيدروجين ، أو كربون ، أو نيتروجين ، أو أكسجين ، أو كبريت ، أو هالوجين . ويزداد الفعل البيولوجى كلما كانت الرابطة ضعيفة . والمجموعة Z يجب أن تكون سالبة الإلكترونات من خلال تأثير المواد المحبة للإلكترونات (مثل البروتونات) ، وكذلك المواد المؤكسدة :

$$>\overset{\|}{P}-X-Y=Z \longleftrightarrow >\overset{\|}{P}-\overset{\oplus}{X}=Y-\overset{\ominus}{Z}$$

ولتخليق مبيدات حشرية جديدة يصبح من الأمور المشجعة ارتباط الصفات الطبيعية والكيميائية الفسيولوجية فى المركب بالنشاط البيولوجى . ومن أمثلة هذه الصفات حموضة Pka الجزيئات غير المفسفرة ومعدلات التحلل المائى للإستر فى مدى مختلف من درجات الحموضة pH وصفات الذوبان (معامل التوزيع فى النظم الزيتية المائية) .

ولقد أظهرت نتائج دراسة العلاقة بين التركيب الكيميائى والنشاط الإبادى ، وكذلك السمية على الثدييات لمركب الباراثيون ، وناتج تأكسده البارأوكسون أن التأثير السام على الفئران لم يسر فى خط متواز مع التأثير على حشرات المن . كما أن تغير ذرة الكبريت المرتبطة بالفوسفور (فـ=كب) إلى الأكسجين (فـ=أ) يزيد من سمية المركب . ولقد وجد أن الفوسفونات أكثر سمية من الفوسفات ، ماعدا الأميدات (أقل سمية وأقل فعالية) ، وكذلك تكون مشتقات الثيول أقل سمية وفاعلية عن مركبات الثيونو المناظرة ، كما ثبت أن مشتقات الميثايل أقل سمية ، وأحيانًا أقل فاعلية (الحشرات القارضة) ، أو أكثر فاعلية (الحشرات الماصة) عن إسترات الإيثايل ، وهذا يعتمد لدرجة كبيرة على نوع الحشرة . ويوضح جدول (٢—٣) هذه العلاقات بين التركيب والنشاط البيولوجى :

جدول (٢ – ٣) : العلاقة بين التركيب الكيميائى لبعض المبيدات الفوسفورية والفاعلية .

التركيبات المختلفة	التركيب البنائى	السمية على الفئران ج ق ٥٠ ملليجم/كجم	الفعالية على المن: التركيز	٪ موت
الميثايل باراثيون	أ٢ن–⌬–أكب فو(أك يد٣)٢	١٤	٠,٠٠٠٨	١٠٠
	أ٢ن–⌬–أكب فو< ن(ك يد٣)٢ / أ ك يد٣	٥٠	٠,٠٠٠٨	٣٠
البارأوكسون ميثايل	أ٢ن–⌬–أكب فو< ن(ك يد٣)٢ / ك يد٣	٢,٥	٠,٠٠٥	١٠٠
	أ٢ن–⌬–كب كب فو(أ ك يد٣)٢	١	٠,٠٠١	١٠٠
		١٠٠	٠,٠١	٩٨
	أ٢ن–⌬–أكب فو(أ ك٢يد٥)٢	٢٥٠	٠,٠١	٩٠
	أ٢ن–⌬–أأ فو< كب ك٢يد٥ / أ ك٢يد٥	٥٠٠	٠,١	صفر
	أ٢ن–⌬–أأ فو(أ ك٢يد٥)٢	١٠٠٠	٠,١	٨٠
	أ٢ن–⌬–أكب فو< أ ك٢يد٥ / ك٢يد٥	٦,٨	٠,٠٠٠١٦	٢٠
	أ٢ن–⌬–أأ فو< أ ك٢يد٥ / ك٢يد٥	٥٠	٠,٠١	١٠٠
	أ٢ن–⌬–أكب فو(ك٢يد٥)٢	٢٥	٠,٠٠٠١٦	١٠
		٢,٥	٠,٠٠١	١٠٠
	أ٢ن–⌬–أكب فو< ن(ك يد٣)٢ / أ ك٢يد٥	٥	٠,٠١	١٠٠
	أ٢ن–⌬–أكب فو< ن(ك يد٣)٢ / ك٢يد٥	٥٠	٠,٠٠١	٩٠
	أ٢ن–⌬–كب كب فو(أ ك٢يد٥)٢	٢٥٠	٠,٠١	صفر
	أ٢ن–⌬–كب أ فو(أ ك٢يد٥)٢		٠,١	١٠٠
	أ٢ن–⌬(كل)–أكب فو(أ ك٢يد٥)٢	١٠	٠,١	٩٠
	أ٢ن–⌬(ك يد٣)–أكب فو(أ ك٢يد٥)٢	٢,٥	٠,١	١٠٠
		٥٠	٠,٠٠١	١٠٠
	أ٢ن–⌬(كل)–أكب فو(أ ك يد٣)٢	١٠	٠,٠٢	١٠٠
كلورثيون	أ٢ن–⌬(ك يد٣)–أكب فو(أ ك يد٣)٢	٦٢٥	٠,٠٠١	١٠٠
فينتروثيون		٢٥٠	٠,٠٠٤	١٠٠
فلورثيون	أ٢ن–⌬([illegible])–أكب فو(أ ك يد٣)٢	٢٥٠	٠,٠٢	١٠٠

كما يتضح من الجدول كذلك أن مركبات الفوسفينات أقل سمية وفعالية من الفوسفات والفوسفونات . والإحلالات على الوضع ميتا فى حلقة الفينايل تحدث فقداً كبيرًا فى السمية على الثدييات ، وليس من الضرورة أن يتأثر الفعل على الحشرات . ولقد ثبت أن التفرع فى مجموعة الألكوكسى على ذرة الفوسفور تزيد من السمية ، بينما لاتتأثر الفاعلية . وهناك عوامل – بخلاف النجاح – تساهم فى الحصول على المركب الفعال تحت ظروف المعمل ، والتى تحدد كفاءته وسلوكه فى الحقل ، مثل : ثبات المركب المخلق عند وجوده تحت الظروف المناخية المختلفة ، وإمكانية تجهيز مستحضرات ناجحة منه ، وإعادة الامتصاص والنفاذية والتوزيع بين الأوساط المختلفة والذوبان والثبات تحت الظروف الخاصة بالتحلل المائى أو الأكسدة أو الاختزال .

فيما يتعلق بالعلاقة بين التركيب الكيميائى والفعل الجهازى للمركبات الفوسفورية العضوية وجد أنه مع جزيئات ذات حجوم معينة يتطلب إحداث الجهازية وجود بعض المراكز القطبية كمطلب أساسى قبل إحداث هذا الفعل . ومن المعروف فى مجال الكيمياء العضوية أن أحادى ألكيل الأميد لاحماض الكربوكسيليلك (١) ذات ثوابت ثنائية الكهربية عالية جدًا ، كما فى الدايمثوات (٢) .

ر – ك (= أ) – ن يد – س

(١)

فو (أ ر)٢ – كب – كب ك يد٢ – ك (= أ) – ن يد – رَ

(٢)

وتزداد الظاهرة فى مركب أوميثوات (٣) الذى يحتوى على المجموعة القطبية الإضافية فو = أ .

يد٣ ك يد ن أ ك ك يد٢ – كب – فو (= أ) (أ ك يد٣) (أ ك يد٣)

(٣)

والمبيدات الحشرية الجهازية والعلاجية الداخلية هى تلك المركبات التى تمتص بواسطة النبات ، وتنتقل بكميات كافية لإحداث الفعل البيولوجى . وتخزن هذه المركبات لفترة محدودة فى المكان لذى انتقلت إليه . والفرق بين هذه المبيدات وتلك المتخللة Penetrating ينحصر فى كونها لاتنتقل وتخزن بكميات فعالة ، كما فى الباراثيون ، والملاثيون ، وسادس كلورور البنزين ، والجوثيون ، والنيكوتين ، والروتينون ، والديازينون . ولكى تحدث المبيدات الجهازية الفعل البيولوجى المطلوب يجب أن تتوفر فيها الشروط التالية :

أ – ذوبان كافٍ فى الماء تمكين المركب من الحركة فى العصير النباتى .

ب – القابلية للنفاذ خلال النبات عن طريق الجذور والأوراق والسيقان .

جـ – ثبات كافٍ فى البيئة النباتية ، حتى يحدث المركب الأثر الباقى الفعال المستهدف .

د – يجب أن يتحول المبيد الجهازى إلى نواتج غير سامة خلال فترة من ٣ – ٥ أسابيع ، حفاظًا على صحة المستهلك .

وتقسم المبيدات الجهازية تبعًا لسلوكها فى النبات إلى ثلاثة أقسام هى :

أ – المبيدات الحشرية الثابتة Stable التى لاتمثل فى النبات .

ب – المبيدات الحشرية التى تتحلل داخليًا Endolytic ، حيث يوجد ٩٨٪ من المركب فى الصورة الأصلية عندما تأخذها الحشرة ، حتى تتحلل كليًا بواسطة النبات .

جـ –المبيدات الجهازية التقليدية Endometatoxic ، وهى التى تتحول داخل النبات كليًا وجزئيًا إلى مواد سامة أيضًا عندما تأخذها الحشرة ، وقبل أن تتحلل داخل النبات .

٣ – المركبات الحلقية الكلورينية

تتميز المبيدات الحلقية الكلورينية Cyclodiene الحشرية ، بوجود تركيب مميز يتمثل فى كوبرى الميثانو الذى يحدث له إحلال بالكلور ، وهى تنتج من تفاعل مميز أيضًا يطلق عليه تفاعل دايلز ألدرداين . والاستثناء المعروف عن هذه القاعدة هو مركب التوكسافين ، حيث لاينتج عن طريق هذا التفاعل ، ولكنه ينتج بعملية كلورة الأيدروكربونات الطبيعية « الكامفين » ، والناتج عبارة عن خليط من المركبات الكلورينية غير المعروفة بينما المركبات الناتجة من تفاعل دايلزألدر تكون نقية ومعروف تركيبها جيدًا . ولتوضيح العلاقة بين التركيب الكيميائى والفاعلية البيولوجية على الحشرات نأخذ مثلًا واحدًا فى مشتقات المجموعة « هكساكلورو ميثانو اندين » جدول (٢ – ٤) .

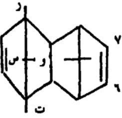
يتضح من هذا الجدول أن المركب الأول أظهر فعالية بسيطة ضد الذباب المنزلى فقط ، بينما أدى إدخال ذرة كلور على هذا المركب ، كما فى (٣) ، إلى الحصول على مركب شديد الفعالية « الهبتاكلور » ، وعلى العكس من ذلك .. أدى إدخال الكلور على الوضع ٢ – فينيليك إلى فقد السمية تمامًا . ويتضح ذلك من أن إدخال الكلور فى الوضع الأول أدى إلى زيادة الفاعلية ضد الصرصور الألمانى ، وبقة حشيشة اللبن ، والذباب المنزلى ، بينما كان المركب الناتج عديم الفاعلية ضد يرقات خنافس الفول المكسيكية ، وقليل الفاعلية ضد من البسلة . ومن الملفت للنظر أن إدخال البروم فى الوضع الأول أدى إلى تكوين المركب (٤) العديم الفاعلية ضد جميع الحشرات المختبرة ، ماعدا الذباب المنزلى ، حيث أظهر كفاءة بسيطة .

وجدول (٢–٥) يوضح أهمية الأستبدالات الثلاثية أو الثنائية الكلور فى تحديد الفعل البيولوجى ضد الحشرات المختبرة بسلاسل من مركبات النافثالين الثنائية الميثايل :

جدول (٢ – ٤) : العلاقة بين التركيب الكيميائى والفاعلية البيولوجية لمشتقات الهكساكلورو ميثانو إندين ضد الحشرات .

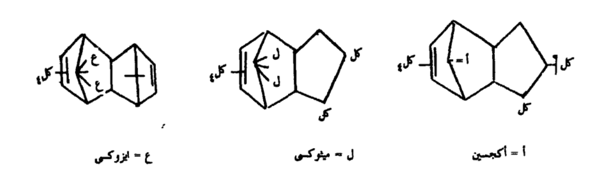
المركب	ر	س	الذباب المنزلى	بق حشيشة اللبن	الصرصور الألمانى	من البسلة	يرقات خنافس الفول
			الفعالية النسبية				
١	أيدروجين	أيدروجين	٢	عديم	–	عديم	عديم
٢	فلور	أيدروجين	٦٥	٧٥	٢٤٠	٢	عديم
٣	كلور	أيدروجين	٦٥	٨٥	٢٠٠	عديم	عديم
٤	بروم	أيدروجين	٣	عديم	عديم	عديم	عديم
٥	أيدروجين	كلور	١	عديم	عديم	عديم	عديم

جدول (٢ – ٥) : العلاقة بين التركيب الكيميائى والفاعلية البيولوجية لمركبات النفثالين الثنائية الميثايل ضد الحشرات .



المركب	ر	ت	س	و	الذباب	بق حشيشة اللبن	الصرصور الألمانى	من البسلة
					الفعالية النسبية			
١	كل	كل	يد	كل	عديم	عديم	عديم	عديم
	(٦و٧ ثنائى الأيدروجين)							
٢	كل	كل	يد	يد	عديم	عديم	عديم	عديم
	(٦و٦ ثنائى الأيدروجين)							
٣	كل	كل	يد	يد	٣	عديم	٨٠	عديم
٤	يد	يد	كل	كل	١	عديم	١٠	عديم
٥	يد	يد	كل	كل	٢	عديم	عديم	عديم
	(٦و٧ أيوكسيد)							

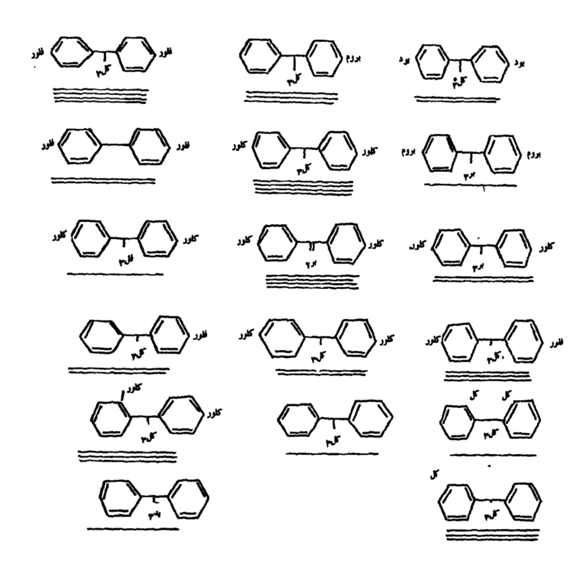
المركبات الموجودة فى هذا الجدول عبارة عن مشتقات ثلاثية وثنائية الكلور للألدرين والديلدرين . والمركبان ١ ، ٢ الذى حدث لهما تشبع كامل فى الأوضاع ٦ ، ٧ على حلقة البنزين عديما الفاعلية تمامًا ، وهذا قد يرجع إلى عدم وجود المركز السالب الإلكترونات فى هذه المواضع . والمركبات ٣ ، ٤ ، ٥ وبالرغم من احتوائها على هذا المركز إلا أنها بسيطة الفاعلية كذلك . والمركب ٣ هو ثنائى الكلور فى الوضع ١ و٤ لمركب الألدرين الشديد الفعالية على الصرصور الألمانى ، ويتفوق على مشابهه ٥ ثنائى الكلور أيضًا . ويبدو أن وجود ذرتى كلور فى الكوبرى ، بالإضافة إلى أربع ذرات كلور أو أكثر على الحلقة ضرورى لتحقيق الفاعلية فى مركبات « النوربورنين » . والمركبات التالية التى لاتحتوى كلورين داخل الحلقة (على الكوبرى) ، ولكنها تحوى على مجاميع أخرى ثبت عدم فعاليتها ضد الحشرات .



أ = أكجسين ل = ميثوكسى ع = ايزوكسى

٤ – مشابهات الد.د. ت

بالنسبة لمشابهات الد.د.ت ، فإن السمية تتدرج تنازليًا من البارا – بارا ثم أورثو – بارا ثم أورثو – أرثو ، حيث وصلت أقل جرعة فعالة من هذه المركبات على التوالى ٠,٠٠٢٥ ، ثم ٠,٠٠٥ ، ثم ٠,٠٢٥ جزء فى المليون ضد يرقات الأنوفيليس . وبتقدير كفاءة مشتقات الد. د. ت الناتجة من إدخال هالوجينات أخرى بخلاف الكلورين ثبت الترتيب التنازلى مشتق الفلور ، ثم الكلور ، ثم البروم ، ثم اليود لمركب الد. د. ت . ولو أن التجارب التى أجريت فى بريطانيا أوضحت أنه من بين ٢١ نوعًا من الحشرات المختبرة ، فإن ١٦ منها لم يصل تأثير وفعالية الفلورو – د. د. ت لمستوى الد.د.ت نفسه . وشكل (٢–١٢) يبين العلاقة بين التركيب الكيميائى لمشابهات الد. د. ت ومشتقاته الهالوجينية . وكلما زادت الخطوط تحت المركب ، زادت السمية .



شكل (٢ - ١٢) : العلاقة بين التركيب الكيميائى لمشابهات الد د .ت ومشتقاته الهالوجينية .

• مأخوذة من كتاب A.W.A. Brown بعنوان Insect Control by chemicals عام ١٩٥١ .

وشكل (٢ - ١٣) يوضح سمية مشتقات الـ د. د. ت الناتجة من إزالة ذرات الكلورين من نواة الإيثان ، وكذلك من إحلال مجاميع أخرى على حلقة البنزين .

شكل (٢ - ١٣) : سمية مشتقات الـ د.د. ت بعد إزالة ذرات الكورين وإحلال مجاميع أخرى على حلقة البنزين .

• كلما زادت الخطوط ، كان المركب أكثر فعالية ضد الآفة المستهدفة (مأخوذ عن براون ١٩٥١) .

٥ - البيرثرينات المخلقة

بالنسبة لمركبات البيرثرينات المخلقة سنكتفى بذكر العلاقة بين التركيب الكيميائى والفاعلية لسلسلة من المشتقات الخاصة المحتوية على كحولات بنزيلية ، والتى رمزها العام كما يلى :

جدول (٢ - ٦) : العلاقة بين التركيب الكيميائى والفاعلية لسلسلة من المشتقات المحتوية على كحولات بنزيلية .

المركب	W	X	Y	التركيز النصفى القاتل ت ق ٥٠ (١)	(٢)	(٣)	(٤)	(٥)
١	يد	يد	يد	١٦,٩	٤٠,٣	٣٩,١	٢,٥	٧٤٤,٠
٢	يد	يد	فل	٤,٣	٤,٨	٨,٨	٢,٣	١٦,٧
٣	يد	يد	كل	٣,٧	٢,٩	٨,٣	٥,٥	٨١,٠
٤	يد	يد	بر	٢٢,٤	١٠,٩	٩,٦	١٣,٧	٩٥,٤
٥	يد	يد	ك يد٣	٥,٢	١,٦	٢,٨	٢,٩	٣٠,٤
٦	ك يد٣	يد	ك٢ يد٥	٢,٨	١,٢	١٩,٧	١٥,٨	١١,٦
٧	ك يد٣	يد	يد	٦,٤	١١,٠	١٧,٩	٢١,٢	٧٢,٦
٨	يد	ك يد٣	ك يد٣	٣,١	٤,٦	١٠,٩	٢,٠	٥١,٢
سيس برمثرين				٣,٢	٩,٨	٦,٩	١,٠	٣٢٢,٠
سيس ترانس بيرمثرين				٥,٥	١٢,٢	٣٩,٧	٣,١	١٠٠٧,٠

(١) = نطاط الكرنب (٢) = خنفساء الفول المكسيكية (٣) = مَن البسلة

(٤) = الدودة القارضة الخنوبية (٥) = العنكبوت الأحمر ذو البقعتين

من هذا الجدول يتضح أن الاستبدالات الموضحة أدت إلى الحصول على سلسلة من المركبات ات مدى واسع جدًا من الفعالية . وقد أدت الإحلالات إلى زيادة فعالية جميع المركبات ، ماعدا (٧) – وبالنسبة لإدخال الهالوجينات ثبت أن الكلورين والفلورين متساويان فى الفعالية ، ولكنهما أكثر من البرومين (مركب ٢ ، ٣ ، ٤) . وثبت كذلك أن مشتقات الميثايل (٥) أكثر كفاءة من المركب الأساسى بدون إحلال ، والمركبات القياسية ، وكذلك أكثر من مشتقات الميثايل (٦) فى فى الوضع ٢ – أما إدخال الميثايل (٧ ، ٨) ، فقد أعطى مركبات أقل فعالية .

وفيما يلى مثال آخر عن العلاقة بين التركيب الكيميائى والفعالية لسلسلة من مركبات ٢ – أيزوبروبايل – ٤ – فينايل – م – بيوتينوات ذات التركيب البنائى التالى جدول (٢–٧) .

جدول (٢ – ٧) : العلاقة بين التركيب الكيميائى والفاعلية لسلسلة من مركبات ٢ – أيزو بروبايل – ٤ – فينايل – م – بيوتينوات .

المركب	ر١	ر٢	ر٣	ر٤	دودة اللوز ج ق ٥٠	الذبابة المنزلية ج ق ٥٠	من الفول ت ق ٥٠	العنكبوت الأحمر ت ق ٥٠	الدودة القارضة ت ق ٥٠
١	يد	يد	يد	يد	٠,٧١	٠,٣٤	١٠٠٠	١٠٠٠	
٢	يد	ك ن	يد	يد	٠,١٦	٠,٢٣	١٠٠	٦٨	
٣	كل	يد	يد	يد	٣,٥	١٠	٢٨٠	١٠٠٠	
٤	كل	ك ن	يد	يد	٠,٢٦	٠,٢٦			٠,١٠
٥	فل	يد	يد	يد	٠,٤٨	٠,٤٣		٢٩	
٦	فل	ك ن	يد	يد	٠,٠٤٤	٠,١٣		٧,٢	٠,٠٢٥
٧	يد	يد	يد	ك يد٣	٣,٩	٤,٥	٣٤٠	>١٠٠٠	
٨	يد	يد	ك يد٣	يد	٢٢,٧		١٠٠٠	>١٠٠٠	
٩	يد	يد	كل	يد	٢٥	>١٠	٤٥٠	>١٠٠٠	

يتضح من جدول (٢ـ٧) أن إدخال مجموعات الميثايل والكلورين فى بعض المواضع أدى إلى نقص فى كفاءة المركبات الناتجة بدرجة كبيرة ضد الآفات المستهدفة ، بينما أدى إدخال السيانيد والكلورين والفلورين فى مواضع أخرى لزيادة الفاعلية .

ولقد قيم العديد من مركبات البيرثرينات المخلقة ضد حشرات النمل الأبيض ، وثبتت العلاقة المؤكدة بين التركيب والفاعلية كما يبدو من قيم الجرعة النصفية القاتلة ج ق ٥٠ لكل حشرة ، والتى تظهر بين الأقواس بيرمثرين (٠,٠٠٦ ميكروجرام) ، وريسمثرين (٠,٠٠٩) ، وفينوثرين (٠,٠٠٨) ، واللثرين (٠,٠٣٥) ، وبروبارثرين (٠,٠١٧) ، وبروثرين (٠,١٦٠) ، وبيوتثرين (٠,٠٤٦) ، وفثالثرين (٠,٣٠٠) ميكروجرام/حشرة .

القســـم الثـــالـث

المجموعات الكيميائية المختلفة لمبيدات الآفات

الفصل الأول : أهم مجموعات المبيدات الحشرية .
الفصل الثانى : المركبات ذات الأثر الطبيعى .
الفصل الثالث : مركبات الكلور العضوية .
الفصل الرابع : المبيدات الفوسفورية العضوية .
الفصل الخامس : مبيدات الكاربامات .
الفصل السادس : البيرثرينات المخلقة .

الفصــــل الأول

أهم مجموعات المبيدات الحشرية

أولاً : مقدمة
ثانياً : بعض استنتاجات عن العلاقة بين التركيب والفاعلية .
ثالثاً : المبيدات غير العضوية .

الفصـــل الأول

أهــم مجمــوعـات المبيــدات الحشـــرية

أولاً : مقــدمة

من المعروف أن البحث عن مركبات جديدة ذات كفاءة إبادية ضد الحشرات الضارة استمر منذ الحرب العالمية الثانية حتى الآن بجهود علماء الكيمياء العضوية ، مما أسفر عن اكتشاف مركبات شديدة الفاعلية أدت إلى تزايد وسائل ترسانة مكافحة الآفات بصورة تدريجية . ولاتهدف هذه العملية إلى مجرد مضاعفة عدد المركبات المتاحة ، ولكن تهدف إلى الحصول على المركب المناسب ، حيث لكل مركب صفاته الطبيعية والكيميائية ، التى تعكس وتحدد الفعل البيولوجى ، والسلوك البيئى للمركب . وتتأتى معرفة الاختلافات فى حساسية الأنواع المختلفة من الآفات لمبيد واحد من خلال الدراسات المعملية والمشاهدات الحقلية . وفى المراحل الأولى لاستخدام الكيميائيات فى مكافحة الآفات ، كان القائمون بهذه العملية يفضلون اللجوء للمركب المتعدد الأغراض ، أما الآن فقد ركزوا على تخليق وصناعة المبيدات للحصول على المركب الأكثر تخصصًا ضد آفة ما ، أو مجموعة محددة من الآفات .

ومن الصعوبة بمكان حصر عدد المركبات التى خلقت واختبرت ، وتلك التى أثبتت كفاءتها فى مجال مكافحة الآفات منذ الأربعينات حتى الآن . ويمكن القول بأن النسبة بين المركبات ذات الاستخدامات المتعددة ، وتلك المحدودة أو المقيدة الاستخدام تتراوح بين ١ : ١٠٠ ، وتجدر الإشارة إلى أن محاولة إيجاد العلاقة بين التركيب الكيميائى ، والفاعلية لعدد من المركبات من نفس المجموعة أو من مجموعات مختلفة من أصعب دراسات هذا المجال لارتباطها بالعديد من العوامل ، خاصة طريقة المعاملة ، ونوع الآفات تحت الاختبار ، وكيفية إحداث التأثير ، وصعوبة تمثيل النتائج المتحصل عليها من تجارب التقييم . ولقد أمكن توضيح بعض التصورات العامة عن علاقة التركيب الكيميائى بالسمية على الحشرات ، ويمكن إيجازها فى عدة نقاط محددة ، وذلك على الرغم من تناول المؤلفين لهذا الموضوع فى باب مستقل بهذا الكتاب ، إلا أن الإشارة المختصرة له هنا تبدو ضرورية للإلمام بالموضوع الذى يتناوله هذا الجزء ، وهى كما يلى :

١ - ثبت أن أحسن المبيدات تأثيرًا بالملامسة هى تلك التى يتراوح وزنها الجزيئى من ٣٠٠ - ٤٠٠ كما فى البيرثرينات ، والروتينون ، والـ د . د . ت ، والتوكسافين ، والكلوردين ، واللندين وغيرها .

٢ – إن أكثر المبيدات فعالية تلك التى تحتوى على حلقة أو حلقتين من ذرات الكربون باستثناء مركب الروتينون .

٣ – ثبت أن بعض الاستبدالات تزيد من سمية الجزىء الأصلى ، كما فى الهالوجينات ، وخاصة الكلور فى حالات الـ د.د.ت ، والللندين ، والكلوردين ، والألدرين ، والتوكسافين وغيرها . وحدث نفس التأثير فى حالة مجموعة ك كب ن (SCN) مع مركبات الليثين ، والسانيت ، ومجموعة النيترو (NO_2) كما فى مركبات DNOC ، والباراثيون ، ومجموعة الثتريل ، أو السيانيد كما فى مركبات HCN ، والأسيتونيتريل .

٤ – من بين ١٠٥٤ مركب كلورينى .. أثبتت الاختبارات أن ٨٧,٣٪ من المشتقات أحادية الكلور ذات كفاءة إبادية ضد الحشرات ، وكلما زاد محتوى الكلور ، زادت النسبة حتى ٩٥,٥٪ (خماسية الكلور) . كذلك أدت زيادة كلورة السلسلة الجانبية للإيثان فى مركب الـ د. د. ت ومشتقاته إلى زيادة السمية ، وفسر ذلك على اساس أن كلورة الجزىء تزيد من كثافته ، مما يؤدى إلى صعوبة إزالته من على السطح المستهدف . وعلى النقيض من ذلك .. أدت كلورة مركز الإيثان فى مركب البارا – بارا – دايكلوروفينيل إيثان إلى نقص الفعل الإبادى على الأكاروسات . ولقد أتفق على أن الفعل السام لمركبات الكلورين وغيرها من الهالوجينات يتوقف على مدى حساسيتها لعملية فقد كلوريد الأيدروجين ، أو أى حمض هالوجينى فى عملية dehydrochlorination .

٥ – ثبت أن بعض الإحلالات تؤدى إلى نقص السمية عن طريق الملامسة ، كما يحدث فى المجموعات القطبية الحامضية للكربوكسيل (– ك اا يد) ، وكذلك الأيدروكسيل الفينولى (– ايد)، حيث اتضح أن القطبية الزائدة تمنع دخول المركبات خلال كيوتيكل الحشرة ، ولكنها ترتبط على الجليد بالتفاعلات الكيميائية . فال د.د.ت من أحسن المبيدات بالملامسة وهو عديم القطبية تمامًا .

٦ – ثبت أن مجموعة الأمينو والأميدوذات القطبية العالية تقلل من فرص المركبات على إحداث الفعل السام . وعلى النقيض من ذلك .. وجد أن بعض الإحلالات يزيد من التأثير السام الملامس عن طريق زيادة ذوبانها فى الدهون ، مثل : مجاميع الميثوكسى ، والميثايل ، ومشتقات الإيثيلين ، والكلوروفورم ، وحلقات البنزوبيران . والعلاقة بين طول السلسلة (إحلالات الألكيل) ، والفعل الملامس للمبيدات تعتبر من التساؤلات المثارة فى هذا الصدد . ولقد ثبت أن حجم نواة الجزىء هو العامل المؤثر فى هذا ، فإذا كان حجم النواة صغيرًا أصبح طول الألكيل المناسب ١٢ ذرة كربون ، وإذا كان الحجم متوسطًا ، أصبح

طول الألكيل من ٥ إلى ٨ ذرات كربون ، وإذا كان الحجم كبيرًا ، أصبح الطول المناسب للألكيل من ذرة إلى ذرتين كربون . أما بالنسبة للمدخنات وحتى مع النواة الصغيرة يكون طول الألكيل صغيرًا كذلك .

٧ - ثبت أن عدم التشبع فى السلسلة الجانبية الأليفاتية يزيد من السمية ، كما فى الأيدروكربونات الأليفاتية والأحماض الدهنية ، والسلاسل الجانبية للبيرثرينات ، والروتينون ، والبيرين . كما اتضح أنه فى حالة ارتباط المجموعة السامة بحلقة البنزين ، تزداد السمية بإدخال المجاميع الإحلالية فى الوضع « بارا » ، كما فى مشتقات الد . د . ت ، ويماثل التركيب الجزيئى للعديد من المبيدات الحشرية مايوجد فى المبيدات البكتيرية والفطرية فى احتوائها على مجموعة الكربونيل (ك = أ) ، مرتبطة برابطة زوجية إيثيلية ، مما يؤدى إلى حدوث تناسق تركيبى ك = ١ - ك = أ ١ ، كما فى المركبات الحلقية ، مثل : البيرثرينات . ويحتوى الكثير من المبيدات الحشرية الفعالة على روابط الإيثير (- أ -) ، ويوجد هذا أيضًا فى المادة المنشطة البيرونيل بيوتوكسيد .

مما سبق .. يتضح مدى صعوبة العلاقة بين التركيب الجزيئى والفعل الإبادى ضد الحشرات ، نظرًا لتواجد عوامل متعددة ، مثل : نفاذية الجليد (فى حالة المبيدات الملامسة) ، وعامل الادمصاص (فى حالة المدخنات) . ويفضل اعتبار أن المجاميع المختلفة من المركبات ذات تأثيرات فسيولوجية وبيوكيمائية مختلفة . وتعمل بعض السموم العشبية ، مثل : الفوسفات العضوى ، والكلوريدات على تثبيط إنزيم الكولين إستريز الهام للتوصيل العصبى الحسى . وعلى النقيض .. فهناك بعض السموم العصبية الأخرى غير القادرة على تثبيط الكلوين إستريز ، مثل الد . د . ت ، والنيكوتين ، والثيوسيانات . وتثبط بعض المدخنات مثل بروميد الميثايل إنزيم الديهيدروجينيز عن طريق مهاجمة مجموعة (ك يد) فى هذه الإنزيمات ، ويثبط البعض الآخر ، مثل : كبريتيد الأيدروجين ، وسيانيد الأيدروجين السيتوكروم أكسيديز ، وذلك بالارتباط بمجموعة الحديد على سطح الإنزيم . وقد وجد كذلك أن بعض السموم المحتوية على التركيب ك = ك - ك = أ تعمل على مجاميع (كب يد) على الديهيدروجينيز .

قد أثبت العديد من الدراسات أن شكل الجزىء يلعب دورًا مهمًا فى تحديد الفاعلية ، فالجزىء الذى على شكل المظلة كما فى الد . د . ت قادر على إيقاف عمل المستقبلات بدرجة تفوق الجزىء غير المتماثل ، حتى بالنسبة لأقوى المبيدات الحشرية ذات التركيب غير المتماثل ، مثل : الألدرين ، والديلدرين ، والكلوردين ، والتوكسافين ، والبيرثرين ، والروتينون ، والنيكوتين . ولقد أتفق على أنه كلما كان التغيير فى الجزىء صغيرًا ، كانت فرصة زيادة التأثيرات السامة كبيرة . ولايمكن ، حتى الآن ، التكهن بما يمكن أن تكون عليه كفاءة الجزىء فى الاستبدالات ، أو الإحلالات ، أو التشبع ، أو إعادة التنسيق ، ولم يزل هذا الموضوع فى حاجة ماسة لمزيد من الدراسات .

ثانياً : بعض الاستنتاجات عن العلاقة بين التركيب والفاعلية

(أ) الأيدروكربونات الأليفاتية

تتميز المركبات المشبعة بقلة سميتها ، حيث تحدث التأثيرات السامة عن طريق الخواص الطبيعية . وثبت وجود فعل مدخن فى أفراد السلسلة ذات الطول المتوسط ، وتزداد الفاعلية فى سلاسل البنتان ، والهكسان ، والهبتان وتقل مرة أخرى فى الأوكتان . ولاتظهر الأفراد الأولى تأثيرات بالملامسة لشدة تطايرها . وعلى النقيض .. نجد أن الأيدروكربونات غير المشبعة شديدة السمية . والمركبات الأليفاتية ذات سمية تبلغ ١,٥ مرة أكثر من المركبات النافثينية .

(ب) الكحولات الأليفاتية

لاتعتبر الكحولات كمجموعة مبيدات حشرية قوية ، إلا أنها قادرة على إحداث التخدير الذى قد يصل إلى الموت ، وكلما زاد الوزن الجزيئى ، زادت السمية . ويرجع هذا لزيادة درجة الذوبان فى الدهون ، وزيادة معامل التوزيع بين الماء والدهن ؛ مما يساعد على دخول المركب للعصب من خلال الغلاف الليبويدى ، ثم يخدر الكائن الحى .

(جـ) الأحماض الدهنية

أثبتت الدراسات أنه كلما نقص طول السلاسل للأحماض الدهنية ، زادت الفاعلية بالملامسة نتيجة لزيادة النشاط السطحى للحامض الدهنى . ولايحدث ذلك مع جميع الحشرات ، إذ حدث العكس تمامًا مع يرقات الفورميا أو الكاليفورا . وهناك حد أقصى لطول الجزىء وهو ك١ – ك١٢ ، ولايرتبط الحد الأقل من ذلك بزيادة السمية . ويعتبر حامض الأولييك غير المشبع أكثر كفاءة من حامض الأستياريك المشبع .

(د) السلاسل الجانبية الألكيلية

نظرًا لاحتواء معظم المبيدات الحشرية على مجموعات الألكيل ، بعضها طويل كما فى الصابون والثيوسيانات ، أو قصير كما فى الـ DNOC والمدخنات العضوية ، كان من الأهمية بمكان معرفة العلاقة بين السمية وطول هذه السلاسل الجانبية . ففى مركبات ٢ : ٤ – داى نيتروفينول ، وجد أن المركب المحتوى على مجموعة الميثايل هو الـ DNOC ، وهو مبيد حشرى قوى . وتزداد سمية سلسلة المركبات بزيادة طول مجموعة الألكيل حتى تصل إلى الحد الأقصى مع الهكسيل ، والهبتيل ؛ إذ تزداد سميتها بمقدار ١٢ مرة أكثر من DNOC .

(هـ) السمية ونقطة غليان المدخنات

ثبتت مصاحبة القيم القليلة من التركيزات المتوسطة مع المركبات قليلة التطاير ، بينما تكون التركيزات أعلى مع المركبات الأكثر تطايرًا ، (ملليجرام من الغاز المتطاير/ لتر هواء) . كما اتضح وجود علاقة عامة بين الفعل المدخن ، ونقطة الغليان . وتشذ هذه العلاقة مع المركبات التى تزيد نقطة غليانها عن ٢٠٠°م . ومن جهة أخرى .. فإن المركبات الأعلى من ٢٤٠°م كنقطة غليان ، تواجه نقصًا شديدًا فى السمية ، وذلك لأن جزءًا كبيرًا من المدخن يفقد عن طريق الادمصاص على جدران العبوات ، أو قد يعزى السبب إلى فشل المركب فى التطاير . ولتلافى هذا الوضع لابد من وضع المركب فى العبوات بتركيزات أعلى من حالة تشبع الهواء الموجود فى العبوة . وهذا مايحدث مع اللندين والكلوردين ، حيث يظهران تأثيرًا قاتلًا عن طريق الأبخرة المنطلقة من التركيزات العالية . وكقاعدة عامة ... يمكن القول بأن السمية تزداد بمقدار ١٠ مرات ، كلما ارتفعت نقطة الغليان بمقدار ٧٠ درجة . وعلى العكس من ذلك يقل الضغط البخارى بمقدار عشرة أمثال مع كل زيادة فى نقطة الغليان مقدارها ٥٠°م . ومن ثم تزداد السمية عشرة أمثال مع كل زيادة مقدارها ٧٥°م فى نقطة الغليان . ويعنى هذا أنه كلما تزايد تطاير المركب قلت سميته على الحشرات . كما استنتج أن السمية ونقطة الغليان ترتفعان بزيادة الوزن الجزيئى . ومن المحتمل أن تزداد سمية المدخن القليل التطاير بزيادة كفاءتها الادمصاصية ، فخلال فترة التعريض يحدث ادمصاص للأبخرة على جدران القصبات الهوائية والجليد الخارجى . ومن ثم تدمص بداخل الأنسجة . ويطلق على هذه العملية اسم الامتصاص Sorption .

(و) الأيدروكربونات الأليفاتية الهالوجينية

يؤدى إحلال ذرات هالوجينية فى الأيدروكربونات الأليفاتية إلى إنتاج مدخنات فعالة ضد الحشرات ، مثل : بروميد الميثايل ، والإيثيلين داى كلوريد ، ومخلوط DD ، وتزداد السمية فى المشتقات أحادية الهالوجينات للميثان تبعًا للسلسلة : كلور ، بروم ، يود ، ويتمشى هذا مع نقطة الغليان . وكلما زاد الوزن الجزيئى لهذه المركبات ، زادت السمية . وباستثناء مركب التراى كلوروايثيلين نجد أن المركبات غير المشبعة تظهر سمية أعلى من المركبات المشبعة . ولم يثبت للآن وجود علاقة منتظمة بين السمية ودرجة الهالوجينية ، حيث تلعب الديناميكا الحرارية للمركب دورًا فى تحديد درجة تطايره ، وفعاليته الإبادية . ولقد اتضح من دراسات قيم الديناميكا الحرارية ، وعلاقتها بالسمية فى مركبات هاليدات الألكيل ضد إحدى حشرات الحبوب المخزونة أن مجموعة الميثايل ترتبط بارتفاع درجة السمية والفاعلية . ويمكن ترتيب درجة السمية تنازليا ، كما يلى : اليود – البروم – الكلور . ويتمشى هذا مع ثابت سرعة التفاعل الكيميائى لكل مركب .

(ز) مركبات النيتروألكيل

تؤدى عملية النترتة للبارافينات البسيطة إلى إنتاج النيتروألكان الفعالة كمدخنات . وتزداد السمية

بزيادة الوزن الجزيئى ، وزيادة إدخال الهالوجينات فى النيتروألكان تزيد من الفعل المدخن والسمية . ولقد ثبت أنه بينما يكون الكلوروبكرين متوسط السمية ضد الحشرة القشرية الحمراء ، يكون البروموبكرين قليل السمية على هذه الآفة .

وكما سبق القول .. فإن العلاقة بين التركيب الكيميائى والصفات الطبيعية الكيميائية للمركبات ، والفعل البيولوجى ، والسمية ، والسلوك البيئى من الأمور الشديدة الصعوبة فى دراسات هذا الفرع من المعرفة ، نظرًا لتشابك العديد من العوامل المؤثرة على هذه العلاقة . وكل مايمكن قوله فى هذا الصدد هو أن هناك بعض العلاقات المعروفة ، ولكن لكل منها شواذ لاتتمشى مع الغالبية . ولم يزل هذا الموضوع فى مرحلة الحداثة البحثية ، ولكى يصل إلى البلوغ لابد من إجراء المزيد من الدراسات المكثفة الواعية من خلال النظم الإحصائية ، والحاسبات الإلكترونية ، دون الاعتماد على الدراسات العشوائية كما كان الحال فى الماضى .

وسنحاول فى الجزء التالى المرور ، فى عجالة سريعة ، بأهم ملامح التطور التاريخى لاهم الكيميائيات التى أسهمت فى مجال مكافحة الآفات . وعذرنا فى ذلك أن معظم الزملاء قد تناولوا هذه المركبات بشىء من التفصيل ، ولسنا فى حاجة للتكرار .

ثالثاً : المبيدات غير العضوية Inorganic pesticides

وبالرغم من إيقاف استخدام هذه المركبات فى السنوات الأخيرة إلا أن المؤلفين رأوا ضرورة الإشارة إليها باختصار شديد نظرًا للدور الذى أسهمت به فى مكافحة الحشرات الضارة حين كانت الساحة خالية من المبيدات العضوية . ولقد استهدفت هذه المركبات الحشرات ذات الفم القارض أساسًا ، وبعض الحشرات ذات الفم الماص ، والثاقب الماص ، واللاعق . ولتحقيق فعالية عالية لابد من تغطية الأسطح المعاملة بتجانس كامل . وقد شاع استخدامها فى صورة طعوم سامة مع المواد الجاذبة ، أو نثرًا فى أماكن تجوال الحشرات .

١ – مركبات الزرنيخ

وهى مركبات شديدة السمية ؛ إذ لها القدرة على قتل جميع صور الحياة . ويتوقف تأثيرها البيولوجى ، وتأثيراتها الجانبية الضارة على النباتات المعاملة ، على درجة ذوبانها فى الماء . لذا .. يجب على المشتغل بمثل هذه المواد أن يكون على إلمام كاف بمعدل انفراد الزرنيخ الذائب ، والمسئول عن هذه التأثيرات . ويتوقف الانفراد على حجم حبيبات المستحضر الزرنيخى ، ونسبة ثانى أكسيد الكربون فى الجو ، ونوعية وكمية الأملاح السائدة فى مياه التخفيف . ولقد فرض هذا الوضع ضرورة خلط مستحضرات الزرنيخ الشديدة الذوبان فى الماء بمواد إضافية تتحد مع الزرنيخ الذائب المنفرد ، بما يقلل من حدوث الضرر . ويطلق عليه اسم المصححات Correctors ، مثل : الجير ، والكبريت الجيرى ، وأكسيد الخارصين (على النباتات غير الحساسة له) .

وتعتبر مركبات زرنيخات الكالسيوم من أكثر المواد الزرنيخية التى استعملت فى مكافحة بعض الآفات الحشرية فى مصر ، خاصة دودة ورق القطن وهى تستعمل مخلوطة مع الجير المطفأ ، ومسحوق الكبريت . وهناك تفكير فى استخدامها مرة أخرى بعد أن تفاقمت ظاهرة المقاومة لدودة ورق القطن ، مع ضرورة اتخاذ الاحتياطات الخاصة بتجنب التسمم . كما استعمل أخضر باريس كطعم سام للحفار ، والدودة القارضة ، والنطاط ، والجراد ، وكذلك لمكافحة يرقات البعوض . وهو عبارة عن مخلوط من ميتازرنيخيت النحاس ، وخلات النحاس بنسبة ٣ : ١ ، لذا .. فإن نسبة انفراد الزرنيخ الذائب عالية ، ومن ثم فإن سميته شديدة . وقد استخدم مركب زرنيخيت الصوديوم كمبيد حشائش لشدة تأثيره الضار على النباتات ، كما استخدم فى تجهيز الورق القاتل للذباب . وتعتبر زرنيخات الرصاص من أفضل المستحضرات لأنها تنتج فى صورة زغبية سهلة التوزيع فى الماء ، مما يعطى توزيعًا متجانسًا ، وثباتًا عاليًا على الأسطح النباتية . ومن أخطر عيوبها أنها تحتوى على عنصر الرصاص الشديد السمية والمرتفع الثمن ، علاوة على تراكمه فى عظام الحيوان .

ينفذ الزرنيخ من بشرة الأوراق النباتية ، ويدخل عن طريق الجذور صاعدًا لأعلى . لذا .. وجب التنويه عن مشكلة تواجد مخلفات الزرنيخ فى ثمار الموالح بعد مركب زرنيخى عضوى (ميثان صوديوم زرنيخات) لمكافحة حشيشة « نشاش الذباب » ، والتى كانت سائدة فى بساتين مديرية التحرير ، مما أدى إلى إيقاف استخدام هذه المادة حفاظًا على صحة المستهلك . ويؤثر الزرنيخ على بروتوبلازم الخلايا النباتية محدثًا سقوطها بعد الجفاف . وكلما كانت هناك عوامل تزيد من معدل انفراد الزرنيخ الذائب ، زاد الضرر . ولقد ثبت أن التركيزات البسيطة من مركبات الزرنيخ تنشط نمو النباتات المعاملة ، ويؤثر تجمع الزرنيخ فى التربة على الخصوبة والإنتاجية .

ويحدث الزرنيخ تأثيره بعدة طرق ، الأولى تتمثل فى إحداث خلل أو إيقاف إنطلاق الطاقة اللازمة للعمليات الحيوية داخل جسم الإنسان ، أو الحيوان عن طريق إيقاف ATP ، وكذلك تثبيط الإنزيمات الحيوية المحتوية على مجموعات (كب يد) بالارتباط بها . وقد يحدث ترسيب كلى للبروتين فى حالة وجوده بتركيزات عالية .

وتحدد النسبة المئوية للزرنيخ الكلى فى المركب الزرنيخى ، وكذلك نسبة الزرنيخ القابل للذوبان فى الماء مجال الاستخدام . ومن الثابت أنه كلما زادت نسبة الزرنيخ فى المستحضر ، زادت الفاعلية ضد الآفة المستهدفة . ومن جهة أخرى .. يزيد حرق الأوراق النباتية المعاملة بزيادة نسبة الزرنيخ الذائب ، أو المنفرد . ويجب تجنب خلط مركبات الزرنيخ بالمواد ذات التأثيرات القلوية ، مثل : مغلى الجير ، والكبريت ، والصابون ، والماء العسر ، تفاديًا لزيادة الزرنيخ الذائب ، ويجب كذلك تفادى المعاملة بمركبات الزرنيخ فى الظروف الجوية غير الملائمة ، حيث يزداد الضرر فى الجو الحار ذى الرطوبة العالية .

٢ - مركبات الفلور

يكمن أخطر عيوب مستحضرات الفلور فى تفاوت درجة ذوبانها فى الماء ، فالمركبات شديدة الذوبان لا تستخدم على النباتات ، ولكنها تجهز لمكافحة الآفات المنزلية ، وحفظ الأخشاب ، والطعوم السامة لأنها سموم معدية . ويعتبر فلوريد الصوديوم من أوائل المواد المستخدمة لذلك (مكافحة الصراصير) ، وكلوريدات الخارصين (وقاية الأخشاب) ، وفلوريد الباريوم (مكافحة الفراشات) ، وفلوريدات الرصاص (يرقات البعوض) ، وفلوريد البوتاسيوم (وقاية الأخشاب) . وقد شاع استخدام الفلوسليكات للصوديوم ، والكالسيوم ، والماغنسيوم ، والباريوم ، وفلوألومينات الصوديوم .

إن مركبات الفلور سموم بروتوبلازمية ، وتفوق تأثيراتها السامة على الحشرات مركبات الزرنيخ فى الكفاءة ، علاوة على رخص ثمنها ، وقلة ضررها على الحيوانات والنباتات . وأنها تعمل كسموم معدية ، وبالملامسة . ولبعضها تأثير طارد . ولايحتمل تكرار استخدام هذه المركبات فى مكافحة الآفات مستقبلًا ، وذلك نظرًا للقيود الشديدة التى على هذه المجموعة ، كما أن هناك بدائل كثيرة جدًا أكثر أمنًا منها .

٣ - مركبات الفوسفور غير العضوية

يعتبر فوسفيد الزنك من أهم مركبات هذه المجموعة ، وأكثرها استعمالًا حتى الآن فى مكافحة الفئران . حيث يفيد فى تقليل التعداد قبل البدء باستعمال المواد المسيلة للدم ، والمانعة للتجلط . ويستخدم على صورة مستحضر ناعم فى صورة مسحوق يحتوى على ٢٠ - ٢٢٪ من الفوسفور المنفرد ، ولكى يحدث المركب تأثيره ضد الآفة المستهدفة ، لابد أن يلامس الرطوبة حتى يتحلل وينفرد منه غاز الفوسفين الشديد السمية ، والقابل للاشتعال . لذا .. يحتاج استخدام المركب فى التطبيق الميدانى ضد حشرات الحفار ، أو الفئران إلى احتياطات خاصة عند تجهيز الطعوم السامة ، وكذلك عند وضعها فى أماكن وجود الآفات ، كما يجب منع التدخين حتى لايشتعل غاز الفوسفين .

٤ - مركبات الزئبق

من المعروف أن لأبخرة الزئبق تأثيرًا ضارًا على إنبات التقاوى ، كما أن لها تأثيرًا سامًا على الحشرات ، ومن أهم مستحضرات الزئبق ، المشتق الكلورينى (كلوريد الزئبقيك) الشديد السمية عن طريق الفم . ولقد استخدم محلوله فى الماء لتعقيم مراقد التقاوى المصابة ببعض الفطريات المرضية ، كما ثبت تأثيره الطارد لبعض الحشرات التى تصيب الكرنب . واستخدم أيضًا على نطاق واسع كمطهر للتقاوى ، إلا أن استخدامه توقف الآن ، وذلك لخطورته من جهة ، ووجود بدائل كثيرة من جهة أخرى . ويزداد تأثير المركب فى الجو الحار (٦٠ - ٧٠°ف) .

ويجب التنويه بأن مركب الكالوميل ، كلوريد الزئبقوز ، أكثر أمانًا على النباتات ، ويستخدم بحرية كمطهر للبذور ، وكذلك لمكافحة آفة جذور الكرنب . ويعتبر مخلوط كلوريد الزئبقيك ، وسيانيد الزئبقيك من أحسن التجهيزات الممكنة لتطهير الماكينات ، وتطهير جروح الأشجار ، خاصة الكمثرى التى تعانى من اللفحة النارية . ويستخدم أكسيد الزئبقيك فى معاملة قاع السفن كدهان لحمايتها من الطحالب ، والديدان الأنبوبية ، وبعض القواقع .

٥ - الكلورات والبورات

تستخدم هذه المواد كمعقمات للتربة ، وكمبيدات حشائش . وفى أغلب الأحوال تستعمل مخاليط منهما ، كما أن لهما دورًا كمسقطات للأوراق . ومن أهم أنواعها كلورات الصوديوم ، والتى تخلط فى العادة بغيرها من المبيدات الأخرى نظرًا لقلة وبطء إحداثها للأثر الفعال ضد الحشائش المستهدفة . ولكن تعيبها قابليتها الشديدة للاشتعال عند خلطها بالمواد العضوية ، والكبريت والفوسفور ، والأحماض ، وأملاح الأمونيوم . ويرتبط الفعل الإبادى للحشائش لمركبات البورون بمحتوى التربة من الصلصال ، بينما يرتبط فعال الكلورات الإبادى بمستوى النترات فى التربة ، حيث تؤدى زيادتها إلى نقص الامتصاص ، مما يتطلب استخدام جرعات كبيرة فى حالة التربة ذات الخصوبة العالية أو الملحية .

ويستخدم هيبوكلوريت الصوديوم (أحد مركبات الكلورين) فى محاليل غسيل الفواكه والخضروات . ولابد من استخدام التركيزات الملائمة حتى لاتحدث هذه المركبات أضرارًا خطيرة على النباتات . وهى تفيد كذلك فى تطهير صناديق جمع الثمار ، وتصديرها ، وتطهير أماكن التخزين .

ويجب التنويه إلى أن مركبى البوراكس وحمض البوريك يستخدمان كمبيدات حشائش . ويعتبر البوراكس أكثر انتشارًا لشدة ذوبانه فى الماء ، ورخص ثمنه . ويستخدم المركبان على صورة مساحيق لمكافحة الصراصير ، وهما أقل كفاءة ضد الحشرات من فلوريد الصوديوم . ويستخدم حمض البوريك فى مكافحة الديدان فى استراليا ، والولايات المتحدة الأمريكية .

٦ - مركبات الثاليوم والأنتيمون والسلينيوم

استخدمت مستحضرات كبريتات أو خلات الثاليوم فى تحضير الطعوم لمكافحة النمل والفئران . ويحتاج استخدامها لخبرة خاصة فى التطبيق حتى نتجنب إحداث أضرار ، وحروق للنباتات المزروعة .

كما استخدمت مستحضرات طراطرات البوتاسيوم الأنتيمونية لمكافحة حشرة التربس على الجلاديولس . وتتأثر الفعالية بدرجة كبيرة بمعدل حموضة محلول الرش .

وتوجد مركبات السلينيوم مرتبطة بالثاليوم ، والتيلوريوم وهى تفيد كمبيدات حشائش ، إلا أن ضررها الشديد على النباتات حدّ كثيرًا من التوسع فيها . كما تستخدم مخلوطة مع الكبريت فى مكافحة بعض أنواع الأكاروسات والمَنّ على نباتات الكريزانثيمم .

٧ – مركبات الزنك

استخدمت أكاسيد وكبريتات الزنك لوقاية المجموع الخضرى لأشجار الموالح من معظم الأمراض الفسيولوجية . وقد تم تجهيز مخلوط من بعض الزنك مع مركبات النحاس ، والجير ، والكبريت لمكافحة العفن الذى يضر باشجار الأفوكادو .

٨ – مركبات الأمونيوم

يستخدم كلوريد الأمونيوم كمادة طاردة للحشرات داخل المخازن ، بينما تستخدم نترات الأمونيوم كمبيد حشائش بعد الإنبات . ويستخدم مركب سلفات الأمونيوم كمبيد حشائش غير متخصص ، ويعامل بعدة صور مختلفة . ومن المعروف أن ثيوسيانات الأمونيوم تعمل كمبيد حشائش ولكن فى نطاق محدود .

٩ – كربونات الباريوم

تستخدم كطعوم لمكافحة الفئران .

١٠ – مركبات الكبريت

يعتبر الكبريت أحد مبيدات الآفات المتعدد الاستعمال ، حيث يستخدم على صورته العنصرية ، أو على صورة مركبات مجهزة . وهو شائع الاستعمال كمبيد فطرى ، علاوة على تأثيره على الحشرات والأكاروسات . ولم يزل هذا المركب يمثل عصب مكافحة الفطريات المسببة لأمراض البياض الدقيقى على الخضروات والفواكه . ويعتمد الكبريت فى كفاءته على صفة التطاير على درجة ٢٠°م ، مع ازديادها بارتفاع درجة الحرارة . وقد أدى نجاحه فى مكافحة الأكاروسات المسببة لجرب المواشى والأغنام ، وكذلك فى مكافحة الحشرات القشرية إلى زيادة الطلب عليه ، ومن ثم تضخم الاستهلاك . ويعتبر الاستخدام المباشر على النباتات مخاطرة كبيرة تتمثل فى الحرق إذا وصلت درجة الحرارة إلى ٨٥°ف ، أو أعلى من ذلك . وقد ثبت أمان بعض المستحضرات العضوية من الكبريت على النباتات الخضراء كما فى حالة الداى ثيوكاربامات . وتستخدم كذلك فى صورة عجينة تدهن بها أنابيب التدفئة فى الصوبات الزجاجية ، كما يخلط مع النافثالين . وبعد صهرهما يستخدم المسحوق الناتج فى عمليات التدخين . ويتطلب استخدام مركبات الكبريت على النباتات ضرورة تجانس التوزيع ، وضمان الالتصاق على الأسطح المعاملة عن طريق إضافة المواد اللاصقة المناسبة . ويؤثر الكبريت على الفطريات بعدة طرق مختلفة لامجال لذكرها هنا .

وهناك العديد من الصور التجارية للكبريت ، من أهمها :

١ - الكبريت الناتج من التسامى ، حيث يحدث تبريد سريع لأبخرة الكبريت المتسامية بالتسخين ، ويطلق عليها Sublimed sulfur . ويتميز ذلك الناتج بجسيمات ذات أقطار ١٠ - ٢٠٠ ميكرون .

٢ - الكبريت المسحوق الذى يحضر من طحن خام الكبريت ، ويفضل أن تكون حبيباته بأقطار من ٧ - ١٠ ميكرون ، وتضاف له بعض المحسنات لتحسين خواصه الطبيعية ، ويطلق عليه Ground sulfur .

٣ - الكبريت الغروى Colloidal sulfur وهو من أكثر صور الكبريت سمية ، ولكن بسبب عدم ثباته ، وغلو ثمنه ، وصعوبات التسويق لم يتم تسويقه على نطاق واسع .

٤ - الكبريت الميكرونى Micronized sulfur وهو صورة دقيقة جدًا ، يتطلب تجهيزه مطاحن خاصة . وتكون جسيماته متجانسة ، تتراوح أقطارها من ٣,٥ إلى ٥ ميكرون .

٥ - الكبريت الخفيف Flotation sulfur ينتج من التفاعلات الكيميائية للاستخدام فى التعفير أو الرش ، ويتميز بأن جسيماته غاية فى الدقة ، علاوة على اللون الرمادى ؛ مما يتيح له امتصاص الحرارة ، لذا يتطاير فى درجات الحرارة المنخفضة .

ولقد تناقص استخدام الكبريت كمبيد حشرى بدرجة كبيرة ، نظرًا للتطور المذهل الذى حدث فى تخليق المبيدات الحشرية العضوية ، مثل الـد . د . ت ، ويتمثل مجال الاستخدام بالنسبة للكبريت ضد الأكاروسات بدرجة أساسية . وتتوقف الفاعلية على كمية الكبريت التى ستظل عالقة على السطح النباتى ، ودقة الجسيمات ، ودرجة الحرارة . ومن أشهر المركبات المستخدمة ، هى : محلول الجير والكبريت Lime-sulfur ، وعديدى كبريتيد الأمونيوم Ammonium polysulfide .

١١ - الزيوت المعدنية والبترولية

بدأ استخدام الزيوت المعدنية والبترولية منذ ٥٠ عامًا على صور مختلفة ، منها : زيت الفرن الثقيل ، أو الزيت الخام على الأشجار المتساقطة الأوراق خلال فترة السكون ، وكذلك على صورة عالية النقاوة مع مبيدات أخرى (مبيدات حشائش) ، أو على مذيبات أو مواد حاملة للمبيدات الحشرية : كالبيرثرينات ، أو الـ د . د .ت ، وكمادة لاصقة فى مستحضرات المساحيق ومحاليل الرش . وتنحصر أهمية استخدام الزيوت فى مكافحة الحشرات الضارة فى كفاءتها العالية ، وقلة التكلفة ، مما أدى إلى بذل الجهد للحصول على صور أكثر أمانًا على النباتات . ولقد نجح الباحثون فى تجهيز الزيوت البيضاء عن طريق تخليص زيت البترول من المواد العطرية ، والمكونات غير المشبعة خلال عمليات التنقية المناسبة . وتستخدم هذه التحضيرات كمبيدات حشرية .

والزيوت المعدنية التى استخدمت فى البداية لرش النباتات سواء أكانت على صورة الخام الأصلى ، أم النقى كانت تتبع مواصفات زيت التشحيم والكيروسين ، خاصة : الكثافة ، واللون ، ونقطة الوميض ، واللزوجة . وقد ثبت أن هذه المواصفات غير كافية لتحديد صلاحية الزيوت المستخدمة على النباتات وقت السكون أو النشاط . وعلى ذلك ... تم وضع مواصفات إضافية ذات أهمية قصوى فى تحديد مجالات استخدام الزيوت المعدنية فى مكافحة الآفات التى تصيب النباتات والأشجار ، نذكر من هذه المواصفات على سبيل المثال - لا الحصر - : درجة عدم التشبع ، والأكسدة ، واللزوجة ، ومدى التقطير ، ونقطة الغليان . ولن نتعرض لتعريف هذه المواصفات حيث تناولها العديد من المؤلفين .

إن زيت البترول نفسه عديم الفاعلية كمبيد حشرى ، ولكن الزيوت الخام والمكونات غير النقية تسبب أضرارًا على النباتات فيما عدا بعض الأشجار المتساقطة الأوراق ، والمرشوشة خلال السكون الحقيقى . وتستخدم بعض الزيوت النقية لمكافحة يرقات البعوض ، ومعاملة الدواجن لحمايتها من الأكاروسات الضارة . وإجراء عملية التنقية باستخدام حامض الكبريتيك ، وثانى أكسيد الكبريت أدى للحصول على الزيوت البيضاء المسماة بالزيوت الصيفية التى تتحملها النباتات والحيوانات على ألا تؤثر عملية التنقية على الصفات الطبيعية للزيوت . ولايعمل الزيت كمبيد فقط ، بل يتعدى ذلك حيث يساهم بالعديد من الخواص الطبيعية ، مثل : تقليل الجذب السطحى ، وارتفاع درجة الذوبان ، وزيادة نفاذية المواد داخل جسم الحشرات . ويؤدى الجذب السطحى القليل إلى زيادة معدل البلل والانتشار ، مما يساعد على تجانس التغطية . ومن أهم مميزات الزيوت هى قدرتها على إذابة الشموع ، مما يساعد على تغطية سطح الأوراق والحشرات ، وزيادة مقدرة التخلل . وكلما زادت النقاوة ، زاد مجال الاستخدام كما سيأتى ذكره فيما بعد لمكافحة بيض الحشرات .

ويقسم البترول الخام حسب مصدره إلى نوعين ، أولهما : البرافين المحتوى على نسبة عالية من الأيدروجينات المكربنة المشبعة ، ثانيهما : النافثين المحتوى على نسبة كبيرة من المركبات العطرية والكبريت . وتتوقف أهمية الزيت كمبيد حشرى على مايحتويه من البارافينات المشبعة . وهناك العديد من المستحضرات الزيتية التجارية ، مثل : المستحلبات الزيتية المركزة ، والزيوت القابلة للمزج أو الاستحلاب ، والزيوت الطيارة ، والزيوت الثابتة ، والصابون ، الذى يعتبر من أقدم المواد المستعملة فى مكافحة الحشرات ، وقد يكون الضرر الذى تسببه الزيوت للنباتات على صورة ضرر سريع acute ، والآخر على صورة ضرر مزمن chronic .

١٢ - المدخنات والتدخين

استخدمت أبخرة الفورمالدهيد والكبريت المشتعل ، فى الماضى البعيد ، فى عمليات التطهير قبل أن يكتشف أهميتها كمبيدات فطرية ، أو حشرية . ويوجد الآن عدد كبير من المركبات التى تصلح كمدخنات ، حيث أضافت الكيمياء العضوية مركبات جديدة ذات سمية مرتفعة عن طريق إدخال

الكلورين أو البرومين ، وقواعد كب١٢ ، ن١٢ وغيرها . وقد أدت هذه الإضافات إلى تقليل التطاير مع الاحتفاظ بزيادة السمية . ثم تضافرت الجهود بعد ذلك بهدف الحصول على مبيدات حشرية متطايرة . ومن المعروف أن هناك علاقة مؤكدة بين الضغط البخارى ، والتطاير ، وأن كليهما يتأثر بالحرارة ، كما أن نقطة الغليان عامل مؤثر كذلك ، إلا أنه لايوجد نظام موحد فى التأثير على السلوك الخاص بالمدخنات ، مثل غاز بروموور الميثايل وتبلغ نقطة غليانه ٥٤,٥٦م ، بينما يغلى النيكوتين عند ٢٤٧,٣°م ، ولهما درجة فعالية وتطاير عال بالرغم من الفرق الشاسع بين نقطتى غليانهما . وتتوقف درجة تأثير المدخن على سميته الأساسية بدرجة تفوق كمية المدخن فى الفراغ المعين ، كما يتأثر التدخين الفراغى بدرجة النفاذية ، والانتشار الجزيئى ، وامتصاص الغاز فى الجدران ، ومحتويات حيز التدخين ، والحرارة . ويجرى التدخين ، فى الغالب ، على درجة حرارة تتراوح من ١٢ إلى ٣٨°م . وقد تجرى العملية ، فى حالات معينة ، على درجة حرارة منخفضة (٧°م) ، أو عالية (٤٨°م) . ويجب أن يؤخذ فى الاعتبار أن الحشرات ذوات الدم البارد ، لايمكن قيامها بالنشاط ، إذا وجدت فى درجة حرارة أقل من ٧°م ويجب كذلك عمل حساب التسرب والتيارت الهوائية عند انشاء صوامع ، أو أماكن التدخين . لذا .. تحدد التركيزات الخاصة بالمدخن على أساس الأماكن المغلقة ، والأماكن الأخرى التى بها احتمالات تسرب لضمان تحقيق الفاعلية ضد الحشرات .

ومن الثابت أن سمية أى مدخن تختلف باختلاف نوع الحشرة ، ويتحدد اختيار المدخن المناسب على أساس انطلاق التركيز المناسب على درجة حرارة المكان . وقد ترفع درجة الحرارة صناعيًا ، فى بعض الحالات ، لتساعد على تطاير المواد المدخنة فى الحيز المغلق . ويتضح الفرق بين التدخين ، وعملية استخدام الأيروسولات ، إذ يجرى التدخين فى حيز مغلق ، بينما يمكن إجراء الأيروسول فى حيز شبه مغلق (مفتوح قليلًا) . وفى التدخين .. تستخدم الغازات التى تنتشر فى جميع أجزاء الحيز المقفول وتصل للآفة حيثما وجدت ، متوقفة فى توزيعها على صفات الغاز ، وحرارة وتهوية المكان ، بينما يكون المبيد فى الأيروسولات فى صورة صلبة أو سائلة فى عبوات مضغوطة . وعند تخفيف الضغط ينطلق الغاز ويظل معلقًا فى مكان انطلاقه ، ولابد للحشرة أن تطير وتسعى إليه حتى يحدث التأثير المطلوب . ومن أكثر عمليات التدخين شيوعًا مايجرى لأشجار الموالح لمكافحة الحشرات القشرية ، وغيرها من الآفات الضارة . ويعتبر غاز حامض الأيدروسيانيك الشديد السمية من الغازات الشائعة ، وهو يغلى على درجة حرارة ٢٦°م ، ويعطى عند احتراقه لهبًا أزرق ، ويذوب الحامض فى الماء ، مما يسبب خطورة شديدة عند امتصاصه داخل الأنسجة النباتية . لذا .. يتطلب استخدامه العناية الشديدة عند التطبيق وإجراء التهوية بعد انتهاء العملية ، وقد تم إحلاله الآن بالزيوت البيضاء الأكثر أمانًا .

ويمكن إجراء التدخين بغاز حامض الأيدروسيانيك قبل استخدام النيكوتين ، أو البيرثروم ، أو الروتينون مباشرة ، أو بعد ذلك بوقت كاف ، كما لايجب استخدامه بعد كبريتات النحاس ، أو مزيج

بوردو ، أو كبريتات المنجنيز ، أو الجير تفاديًا لإحداث حروق فى الأشجار المعاملة . ويجب كذلك عدم تعريض المواد الغذائية ، نظرًا لانتشاره البطىء فى التربة ، علاوة على ادمصاص جزء كبير منه على حبيبات التربة . كما يستخدم الغاز فى تدخين الملابس والعبوات ، ويفضل أن يكون ذلك تحت التفريغ لزيادة الفاعلية وتحقيق الفاعلية . وفى الغالب يخلط السيانيد بغازات أخرى مخدرة ، مثل : الكلوروبكرين وهو مدخن فى حد ذاته ، والسيانوجين كلوريد . وهناك بعض الغازات المساعدة التى تخلط به لزيادة الفاعلية . مثل : البنزالدهيد ، والإيثيل ثيوسيانات .

ولقد استخدم معظم المدخنات ، ولكن لكل منها مميزاته وعيوبه . وسنورد هنا الاسم فقط دون تفصيلات . ويمكن لأى متمرس أن يرجع إلى العديد من الكتب والمراجع للإلمام بالبيانات التى يحتاجها عن هذه المواد : سيانيد البوتاسيوم – سيانيد الصوديوم – سيانيد الكالسيوم – ثانى كبريتيد الكربون (شائع جدًا لتدخين الحبوب) .

ويجب أن تجرى العملية على درجة حرارة لاتقل عن ١٥,٥°م ، ويفضل أن تكون ٢٠°م ، ويمكن سكبه على سطح كومة الحبوب ، أو تشبيع الزكائب والأجولة . ويستمر التعريض لمدة تتراوح من ١٢ إلى ٢٤ ساعة . ويفضل إجراء التدخين بهذا الغاز على الحبوب الجافة ولايفيد ذلك كثيرًا فى تدخين التربة . وقد يستخدم كذلك كمبيد حشائش .

زانثات البوتاسيوم (وهو عبارة عن ثانى كبريتيد الكربون مذاب فى الماء ، ويستخدم فى تدخين التربة ولم يتوسع نطاق استخدامه لتكلفته العالية) .

ثانى أكسيد الكبريت ويستخدم على نطاق واسع لتبخير السفن ، لأنه عديم الاشتعال ، ويجب أن تصاحبه عملية تهوية حتى لايتركز فى القاع ، ويفيد فى تدخين الفواكه أثناء التخزين .

برومور الميثايل وهو غاز ثقيل عديم الاشتعال ، ويكاد أن يكون تطايره ثابتًا تحت مختلف الظروف من الرطوبة ، والحرارة ، والضغط . وهو قليل الذوبان فى الماء ، ويمكن استخدامه عن طريق الحقن لتدخين التربة .

إيثيلين داى كلوريد – إيثيلين أوكسيد – تراى كلوروإيثيلين – بروبيلين أوكسيد – إيثيلين داى بروميد – إيثيلين كلوروبروميد – رابع كلوريد الكربون – مخلوط DD – كلوروبكرين وغيرها .

ويجب التنويه على مخاطر استخدام المدخنات دون اتخاذ الاحتياطات الضرورية لتفادى الاستنشاق ، والتسمم . كما يجب اختيار الغاز المناسب للمادة المناسبة فى التوقيت المناسب ، وبالتركيز المناسب .

الفصـــل الثـــانى

المركبات ذات الأثر الطبيعى

أولاً : المواد الكيميائية الموجودة طبيعيًا فى النباتات .
ثانياً : المبيدات الحشرية من أصل نباتى .

الفصــــل الثـــانى

المركبات ذات الأثر الطبيعى

أولاً : المواد الكيميائية الموجودة طبيعيًا فى النباتات

من أحدث الاتجاهات فى مجال مبيدات الآفات هو محاولة إيجاد مصادر نباتية تحتوى على مواد كيميائية ذات تأثيرات ضارة على الآفات ، سواء بالقتل أم الطرد ، أم إيقاف التغذية ، أم التدخل مع العمليات الحيوية أو الفسيولوجية للآفات ، مما ينعكس على معدل التكاثر وعدد الأجيال . والأسباب التى حتمت المضى فى هذا السبيل هى صعوبة تخليق مواد جديدة ، وصعوبة القيود الخاصة بالتسجيل ، علاوة على التكاليف الباهظة التى تتطلبها الدراسات التوكسيكولوجية ، بالإضافة إلى المشاكل الناجمة من جراء التوسع فى استخدام المبيدات المختلفة ، خاصة مايتعلق بتلوث البيئة . وعلى الجانب الآخر يمثل الاعتماد على مادة نباتية تحديًا كبيرًا تجب مواجهته ، حيث إن معظم هذه المركبات المستخرجة من النباتات تتحلل بسرعة فى وجود الضوء والحرارة ، كما تتأثر إنتاجيتها ومحتواها من المادة الفعالة بالظروف البيئية السائدة وقت الزراعة والإصابة بالآفات الحشرية والفطرية وغيرها ، لذلك تتضح أهمية تخليق مواد مماثلة فى التركيب والكفاءة ، ولكنها تتلافى العيوب السابقة كما حدث مع المركبات التابعة لمجموعة البيرثرينات المصنعة .

تعتبر المواد الطبيعية ذات النشاط البيولوجى على الحشرات أو النباتات أو الكائنات الدقيقة المرضية مصدرًا دائمًا ومتجددًا للمشتغلين فى مجال الكيميائيات الزراعية للحصول على مواد جديدة لمكافحة الآفات وزيادة إنتاجية المحاصيل . وتستخدم المركبات الطبيعية فى المجال الزراعى إذا كانت تتميز بصفات بيولوجية وطبيعية مناسبة . وفى التطبيق الميدانى يتطلب الأمر استخدام كميات كبيرة من هذه المواد ، إلا إذا كان المركب ناتجًا من تفاعلات ميكروبية ، ويمكن الحصول عليه بكميات كبيرة بطرق التخمر ذات الكفاءة العالية . ومن هذا المنطلق تعتبر المركبات الطبيعية فتحًا فى مجال تخليق مركبات تماثلها فى التركيب مع تحسين صفاتها البيولوجية والطبيعية والكيميائية بدرجة تفوق المركبات الأصلية . وتقسم المواد الطبيعية من حيث فعلها البيولوجى إلى عدة أقسام :

(أ) مواد تؤثر على أنواع أخرى Interspecies .

(ب) مواد تؤثر على أفراد أخرى من نفس نوعها الخاص Intraspecies .

(جـ) مواد تؤثر على نفس الكائن الذى ينتجها Strain level .

ويفيد هذا التقسيم فى حالة المواد الميكروبية ، ومثبطات النمو ، ومنظمات التكاثر . ويمكن سرد الاتجاهات الحديثة فى مجال الحصول على هذا النوع من المواد بمعامل شركة « شل » فى النقاط التالية :

(أ) أدت البحوث فى مجال المضادات الحيوية للفطريات التى تصيب النباتات إلى الكشف عن أحماض البوليتيك Poletic acids من نبات الفاريثون السام .

(ب) أدت البحوث فى مجال معرفة ميكانيكية الدفاع الطبيعى الموجود فى نباتات العنب والأرز ، والتى تمنع غزو الفطريات المرضية لها إلى الكشف عن بعض الكيميائيات الفعالة ، مثل : الـ ViniFerins فى العنب ، والـ Momilactones فى الأرز . وهى ذات صفات متميزة . وقد أمكن تخليقها بيولوجيًا فى المركب الأول ، وبعد تعريض الأرز لبعض المبيدات الفطرية فى الثانى .

(جـ) بعض الأحماض الأمينية ذات التركيبات الجديدة أظهرت نشاطًا بيولوجيًا فعالًا ، ومثال ذلك : A2a-Bicyclo (2,2,1) hexane amino acid, Cyclobutane amino acid من البذور الخاصة ببعض الحشائش المقاومة للحشرات .

وسنتناول فيما يلى بعض المواد الطبيعية ذات النشاط البيولوجى

١ - أحماض البوليتيك Boletic acids

أجريت دراسات مكثفة - ولسنوات عديدة من خلال برنامج محدد - للحصول على مركبات ميكروبية جديدة « مضادات حيوية » لكى تستخدم لمكافحة الفطريات المرضية النباتية . وكانت طريقة الدراسة تقليدية ، حيث جمعت عينات من التربة من أماكن مختلفة من العالم ، وتم حصر أنواع البكتريا والفطريات الموجودة فيها ، والقادرة على إيقاف نمو الفطريات المرضية ، مثل : البيثيوم ، والبوترايتس ، والبيروكيولاريا . ولقد نميت العزلات النشيطة فى بيئة سائلة ، وتم اختبار الفعل المضاد لمستخلصات الراشح والميسيليوم خارجيًا . وبعد ذلك اختبرت كفاءة المستخلصات النشطة ضد العديد من الأمراض الفطرية على النباتات . وعلاوة على عينات التربة تم اختبار مصادر بكتيرية أخرى بنفس الطريقة ، ومثال ذلك : السلالات المعملية من الـ Basidiomycetes . ولقد ثبت أن نبات الفاريتون السام ، وخشب اللاركس الصنوبرى ينتجان مزرعة ذات نشاط عال مضاد لنمو الفطريات خارجيًا . وأظهرت هذه المستخلصات نشاطًا مذهلًا داخل العديد من مسببات الأمراض النباتية ، كما فى جدول (٢ــ١) .

ومع تقدم طرق الاستخلاص والفصل الكروماتوجرافي أمكن عزل المضادات الحيوية من نبات الفاريتون السام . ولقد وجد أنها على صورة سائل عديم التبلور ، ويكون تركيزه فى الراشح ٠,٢ - ٢,٠ جم/لتر . ولقد اتضح أن هذا المضاد الحيوى عبارة عن مخلوط من الجليكوليبيدات ، والتى أطلق عليها أحماض البوليتيك .

جدول (٢ــ١) : تأثير مستخلصات الميثيلين كلوريد لنبات الفاريتون السام على العديد من الفطريات المرضية التى تصيب بعض النباتات .

المحصول	المــرض	المسبب المرضى	معدل الإصابة بالمرض ٪		
			المعامل	غير المعامل	مكافحة
الشعير	البياض الدقيقى	Erysiphe graminis	صفر	٣ر٩	١٠٠
البطاطس	الندوة المتأخرة	Phytophthora infestans	صفر	٠ر١٠	١٠٠
الأرز	اللفحة الورقية	Pyricularia oryzae	صفر	٠ر٩	١٠٠
العنب	البياض الزغبى	Plasmopara Viticola	١٤ر٠	٧ر٦	٩٨
القمح	الصدأ البنى	Puccinia recondita	٧ر٠	٠ر١٠	٩٣

ولقد وجد أن أحماض الألابوليتيك (البوليتيك بدون الخلات والمالونات على جزىء المانوز) ذات فعالية أكثر ٤ مرات من البوليتيك خارجيًا ضد فطريات البيثيوم ، كما كان التخصص والاختيارية واضحين بدرجة كبيرة مع الفطريات الأخرى . وللأسف الشديد فإن الفعل المتخصص لهذه الأحماض لم يكن كافيًا ، وكانت العزلات الخاصة بالبوليتيك والألابوليتيك ضعيفة وغير صالحة للاستخدام (٥٠ جم/لتر$^{-1}$) فى المستخلصات المزرعية ، وبرغم ذلك لم يتمكن الباحثون من التغلب على مشكلة نقص الكفاءة داخليًا .

٢ – الفينيفيرنيز والفايتواليكسينيز من العنب Viniferins-phytoalexins

من المعروف أن العنب من أهم المحاصيل فى أوروبا ، وهو يقاسى من الإصابة بالبياض الزغبى المتسبب عن الفطر بلازموبارا فيتيكولا ، ومن العفن الطرى المتسبب عن الفطر بوترايتس سينيريا . ولقد درست – ولسنوات عديدة – كيفية مجابهة نباتات العنب لخطر الإصابة بهذه الفطريات المرضية خلال أعوام ١٩٧٦ – ١٩٧٧ .. وتركزت الدراسات عن المواد المعروفة بالفيتوالكسينيز التى تنتج فى أوراق العنب كنتيجة لاستجابة النباتات للعدوى وحدوث الضرر . ولقد أمكن عزل ثلاثة مركبات نقية من الأوراق المصابة ، أو التى عرضت للأشعة فوق البنفسجية ، وأطلقت عليها الأسماء : ألفا ، جاما ، دلتا فينفيرين . ولقد تم تحديد التركيب الكيميائى للألفا والدلتا . ولم يكن فى الإمكان الكشف عن وجود هذه المواد ومشتقاتها فى الأوراق غير المصابة . ولقد كشفت الدراسات

أن الفينفيرينات تنتج فى الأوراق بعمليات أكسدة وبلمرة محدودة لمركب الريزفيراترول . كما ثبت أن هذه المواد متوسطة التأثير كمواد مضادة للفطريات فى الاختبارات الخارجية .

٣ - الأحماض الأمينية الجديدة المستخرجة من البذور البقولية

لقد قامت شركة « شل » بالتعاون مع البروفيسور Bell بجامعة لندن الملكية بفحص عدد من الأحماض الأمينية المستخرجة من البذور البقولية . ولقد اتضح أن الأحماض الأمينية غير العادية ذات نشاط بيولوجى نتيجة لتداخلها مع ممثلات الأحماض الأمينية . وينتج النبات البقولى Ateleia herbert smithii الذى ينمو فى كوستاريكا بذورًا صغيرة صلبة على فترات من ٢ - ٣ سنوات ، وهذه البذور تهاجم بواسطة نوع من الخنافس Apion ateleia التى تتلف من ٥٠ - ٩٩٪ من بذور كل شجرة مصابة . وفى نفس الوقت لاتهاجم هذه البذور بواسطة ١٠٠ نوع على الأقل من المفترسات الموجودة فى نفس الظروف البيئية . وعند تحليل الأحماض الأمينية الحرة وغير البروتينية فى البذور ثبت وجود تركيزات عالية من حمض أمينى حامضى وآخر متعادل ، وهى تختلف تمامًا عن أية أحماض أمينية معروفة ، ولم يُتمَكّن من فصلها كروماتوجرافيًا .

ولقد وجد أن مشتق حامض الجلوتاميك أعطى تأثيرات متشابهة على الجراد بتركيزات تفوق من ١٠ - ١٠٠ مرة حامض الجلوتاميك ، ولكن الحامض الثانى لم يحدث تأثيرات مضادة للجلوتامات . واتضحت عدم مقدرة مشتق البرولين على نمو البادرات النباتية ، بينما أدى مشتق الجلوتامات إلى تثبيط نمو الساق والجذر ، مما يحفز استمرار البحوث والدراسات فى هذا المجال .

وهذا يتطلب البحث - وبإستمرار - عن مصادر جديدة للمركبات الطبيعية ذات النشاط البيولوجى فى الحشرات ، أو النباتات ، أو الفطريات وغيرها . ويتوقف تحقيق النجاح على مهارة وتضافر جهود الكيميائيِّين ، والبيولوجيين ، وعلماء الكيمياء الحيوية والميكروبيولوجيا . والمواد الطبيعية قد تختار مصادرها بأسلوب عشوائى ، أو بالاختيار المدروس نتيجة لتوافر معلومات محددة عن احتواء العائل المعين على مواد ذات نشاط بيولوجى ، أو نتيجة لملاحظات ميدانية مؤكدة ، ومن ثم تختبر جميع المصادر المتاحة على نطاق صغير ضد مختلف الآفات الحشرية ، وكذلك معرفة تأثيراتها على نمو النباتات والحشائش ، ودورها كمنظمات نمو .. وسنتناول فى هذا المجال مصادر جديدة طبيعية :

٤ - الوضع الحالى للمضادات الحيوية الزراعية فى اليابان

Agricultural Antibiotics

بدأت فكرة استخدام المضادات الحيوية كمواد واقية من الإصابة بالأمراض النباتية عام ١٩٥٣ - ١٩٥٤ ، وبعد اكتشاف مركب Blasticidin/S ونجاحه فى مكافحة الفطريات المسببة للفحة الأرز .

واتجهت البحوث بجدية كبيرة نحو إيجاد مصادر أخرى تفيد فى مكافحة أمراض أخرى . وفى خلال العشرين سنة الماضية تم الكشف عن مايقرب من ٢٠ مركبًا ذات درجات عالية من التخصص أطلق عليها المضادات الحيوية الزراعية ، لأنها لايقتصر استخدامها على مكافحة الآفات ، ولكن لبعضها علاقة بزيادة الإنتاج . وتحتل اليابان الصدارة فى هذا المجال ، نظرًا للزراعة المكثفة والضرر الرهيب الذى تحدثه الأمراض النباتية للأرز . ومن أشهر مركبات مكافحة لفحة الأرز Blasticidin ، والـ Kasugamycin . وهناك العديد من المضادات التى ثبت نجاحها ضد الفطريات المسببة للفحة الساق Rhizoctonia solani فى الأرز ، مثل : معقد البوليكسين polyxin ، والفاليدوميسين A ، والفومايسين B . ولقد تم الكشف عن مضاد حيوى اسمه الميلدوميسين Mildiomycin تنتجه الأكتينوميسيس Streptoserticilium remofaciens ، وهو فعال فى مكافحة الفطريات المسببة للبياض الدقيقى ، كما أنه يسلك سلوكًا جهازيًا .. وهناك مركب SF-1917 الذى تنتجه سلالة معينة من Micromonospora sp. وثبتت فعاليته الشديدة ضد لفحة الساق فى الأرز . ولقد اكتشف مركب Capsimycin لمكافحة ذبول الخيار المتسبب عن الفطر Phytophthora capsisci . وبالنسبة لمرض التقرح الذى يصيب أشجار التفاح تم الكشف عن المضاد الحيوى hygrolidin الذى يمنع ويثبط نمو الميكروب الفطرى Valsa ceratosperms بتركيز ٥ ميكروجرام/ملليلتر .

وفى مجال مكافحة الحشائش تم الكشف عن أحد المضادات الحيوية التى تقتل الحشائش عن طريق تثبيط عملية تخليق الجلوتامات . ويتميز المركب بوجود رابطة ك – فو – ك ، ويطلق عليه الاسم Bialaphos .

وفى مجال مكافحة الكوكسيديا الخطير الذى يصيب الدجاج ويحد من نجاح مزارع التربية ، تم الكشف عن مضاد حيوى للوقاية من المسبب Streptomyces albus يطلق عليه الاسم Salinomycin .

والسؤال المطروح الآن يتمثل فى مدى إمكانية استخدام المضادات الحيوية منفردة أو مخلوطة مع المبيدات التقليدية لمكافحة آفة أو مجموعة آفات على عائل معين . ومع نجاح بعض هذه المركبات على نطاق تجارى فى مكافحة الآفات تجب معرفة العوامل المحددة لاستخدامها ، وماهى تفاعلاتها فى البيئة ، وما هى الاعتبارات والقيود التى يجب أخذها فى الاعتبار قبل التوصية باستخدامها ، خاصة السمية على الثدييات ومخلفاتها فى المواد الغذائية ، ووسائل التخلص من البقايا فى البيئة المائية والهوائية وغيرها . ويكفى للدلالة على سمية هذه المركبات القليلة ومدى أمان استخدامها ، بالمقارنة بالمبيدات أن الجرعة النصفية القاتلة لمركب Mildiomycin على إناث الفئران المعاملة بالحقن فى الوريد هى ٥٩٩ مللجم/كجم من وزن الجسم ، بينما كانت ٥٢٥ مللجم / كجم عند معاملتها عن طريق الفم ، ولم تظهر أية أعراض جانبية ضارة على الفئران التى غذيت على غذاء معامل لمدة ٣٠ يومًا متتالية بجرعة مقدارها ٢٠٠ مللجم / كجم يوميًا .

وفى هذا المقام تجدر الإشارة إلى ماوجده الباحث Kiyoshi Isono وآخرون فى معمل المضادات

الحيوية بمعهد البحوث التطبيقية بالكيميائيات باليابان من اكتشاف مضادات حيوية تثبط تكوين وبناء جدر الخلايا الفطرية . ولقد تم تجهيز نوعين خلال عملية تخمر لنوع من الـ .Strepto myces sp ، وأطلق عليهما نيوبتين أ ، ب Neopeptins تركيبهما البنائى ك٥٣ يد٨١ ن١١ أ١٩ ، ك٥٤ يد٨٣ ن١١ أ١٩ على التوالى . ولقد ثبت تأثيرهما الفعال فى مكافحة فطريات البياض الدقيقى الذى يصيب الخيار .. كما اتضح أنهما عبارة عن Peptolides تتكون من ثمانية أحماض أمينية ، مثل : السيرين ، وحامض الإسبارتيك ، والفينايل ألانين ، وحامض الهيدروكسى جلوتاميك ، وحامض الإسبارتيك ، وحامض الميثايل جلوتاميك ، وحمض آخر غير معروف ، كما تحتوى السلاسل الجانبية على أنواع معينة من الأحماض الدهنية .

ويمكن الإشارة إلى أن المبيدات الفطرية Dichlone ، والـ Chloranil التى مازالت تستخدم فى تغطية بذور النباتات ما هى إلا منتجات صناعية استنبطت من مواد طبيعية . وفى الوقت الحالى تعتبر الخضروات مصدرًا أساسيًّا للمواد التى تصلح كمبيدات حشرية طبيعية . ولقد بدأت صناعة المبيدات التخليقية منذ (١٩٣٠) بمركبات الألكيل ثيوسيانات « ليثانات » . وبعدها تطور الكشف واستمر بداية منذ اكتشاف مركب الـ د . د . ت عام ١٩٤٢ . وتعتبر مركبات النيكوتين والديرس والروتينون وغيرها من أشهر المركبات الطبيعية كمبيدات حشرية من حيث الخواص ، والفعالية ، والمستوى التجارى .

ثانياً : المبيدات الحشرية من أصل نباتى Botacical insecticides

١ - البيرثرينات Pyrethrins

تعتبر زهور البيرثرم الجافة للنوع Chrysanthemum cinerariaefolium المصدر الرئيس لهذه المركبات الفعالة كمبيدات حشرية . ويعتقد أن الموطن الأصلى هو الشرق الأوسط ، ثم دخلت أوروبا ، ثم اليابان وأفريقيا وجنوب أمريكا . ولاتوجد إحصائيات دقيقة عن إنتاج هذه المركبات . وفى عام ١٩٦٧ وصلت إلى ٢٠,٠٠٠ طن ، ويعتقد أنها تناقصت الآن . والمستحضر المستخدم فى مكافحة الحشرات يوجد تحت اسم « بيرثرين » ، وهو قليل الضرر للثدييات والنباتات ، ولكنه شديد الفعالية ضد الحشرات ، كما أنه يمتاز بإحداثه للشلل السريع أو الصرع Knock-down ضد الحشرات الطائرة ، ولاتستخدم هذه المواد فى الوقت الحالى تحت الظروف الحقلية ، نظرًا لشدة حساسيتها للضوء وانهيارها . وتصل نسبة المادة الفعالة فى الزهور إلى الحد الأقصى عند تمام الإزهار . ومن المعروف أن المواد الفعالة الموجودة طبيعيًّا فى الأزهار عبارة عن إسترات لحامض الكريزانثيمم . والفعل الإبادى فى المستخلص يرجع لوجود ستة مركبات هى : البيرثرين I ، والبيرثرين II ، والجاسمولين I ، والجاسمولين II ، والسينيرين I ، والسينيرين II ، ويكفى أن نوضح تركيب الشق الحامضى (شكل ٢-١) .

CH3
H3C   C
H3C   H
        C = C   C — C
                                    COOH
H3C   H

(+) transchryzanthemic acid

والهيكل الأساسى للإسترات يمكن توضيحه فيما يلى :

Pyrthrin (I): $R' = CH_3$ R^2: CH = CH_2
Pyrthrin (II): $R' = COCH_3$ R^2: CH = CH_2
Cinerin (I): $R' = CH_3 O$ R^2: CH_3
Crnerin (II): $R' = COCH$ R^2: CH_3

شكل (٢ - ١) : التركيب الكيميائى للشق الكحولى للبيرثرنيات الطبيعية

ويتم استخلاص هذه المواد الفعالة من الزهور الجافة باستخدام المذيبات العضوية ، مثل : البتروليم إيثير ، والهكسان ، أو الأيزوبروبيل إيثير ، ثم يعاد الاستخلاص بمحلول قلوى مع النيتروميثان ، فنحصل على مخلوط من الإسترات السابقة . ولقد أدى نجاح هذه المستخلصات إلى محاولات عديدة فى سبيل تخليق مركبات تماثلها فى التركيب والصفات ، مع تلافى عيوب التحلل الضوئى وعدم الثبات ، ومن ثم تم الكشف عن العديد من البيرثرينات المصنعة التى تحتل الآن الدور الأساسى فى مكافحة الآفات الزراعية ، والتى لها كذلك علاقة بصحة الإنسان كما سيأتى فيما بعد .

٢ - الروتينون والروتينوبدز Rotenone and Rotenoids

فى الماضى البعيد كان سكان جزر مالايا يستخدمون أحد نباتات العائلة البقولية المسمى توبا tuba للحصول على الأسماك . وكان الجنس Derris أكثرها فعالية ضد السمك والحشرات . وتعتبر دول

شرق آسيا هى الموطن الأصلى لهذه النباتات . واستخدمت جذور الديريس كمبيدات حشرية . وفى عام ١٩١٢ تم فصل مركب كيميائى من نبات Derris chinensis (روتين roten) النامى فى فرموزا ، وأطلق عليه الاسم روتينون Rotenone . ولقد وجد أنه ينصهر على درجة حرارة ١٦٣°م ، وتركيبه الكيميائى كيتونى ك ٢٣ يد ٢٢ أ ٦ ، وبعد ذلك تم الكشف عن أربعة مشتقات للروتينون من أنواع أخرى من النباتات البقولية أطلق عليها الروتينيويدز Rotenoids . ولقد نجح Miyano عام ١٩٦١ فى تخليق الروتينون معمليًا ، وبعد ذلك نجح Fukami وآخرون فى تخليق الديجيولين واللاليبتون ، وبعد ذلك تم تخليق مركب منداسيرون . واليوم تجرى دراسات مكثفة على هذه المجموعة من المركبات ، نظرًا لكفاءتها فى تثبيط النظام الناقل للإلكترونات فى الميتوكوندريا . وتتشابه الروتينيويدز مع الأيزوفلافينات الموجودة طبيعيًا فى النباتات ، ومن أمثلتها : مركب التوكسيكارول أيزوفلافون ، والنيوتينون ، والمنيتون ، والمندالون وغيرها . ويتميز الروتينون بفعله البطىء ضد الحشرات ، سواء عند المعاملة بالحقن ، أم بالملامسة . ولقد وجدت علاقة بين التركيب الكيميائى للروتينويدز وفعلها البيولوجى على الحشرات ، وذلك نتيجة للاختلاف فى تأثيرها التثبيطى على أكسدة الجلوتامات فى عضلة الحشرة ، وكذلك تثبيط التوصيل الكهربى فى الأحبال العصبية . ويكون التأثير السام على الثدييات قليلًا ، حيث إن الجرعة القاتلة النصفية تساوى ٣٠٠٠ مللجم / كجم فى الأرانب . وكان يعتقد بضرورة وجود تركيب حلقى معين فى الجزىء ، حتى يحدث التأثير السام ، ولكن صرف النظر عن هذه الفكرة حديثًا نتيجة لكفاءة مشتق الأسيتايل روتينون .

٣ – النيكوتين والألكالويدز الموجود فى الدخان Nicotine and Alkaloides

استخدم مستخلص أوراق الدخان منذ عهد بعيد فى مكافحة الآفات ، وكذلك وقاية البذور والتقاوى من الإصابة ، وكذلك استخدم بطريقة التدخين لما له من خواص متطايرة وتأثيرات طاردة للحشرات . وفى البداية جهزت تحضيرات مائية (١,٠ – ١٠٪) ، وبعد ذلك على صورة سلفات نيكوتين ٤٠٪ . ولقد تم عزل النيكوتين من أكثر من ١٨ نوعًا من الدخان Nicotiana ، ومن بينها الـ rustica ، والـ tabacum . والأول يستخدم لاستخلاص النيكوتين منه (١٨٪) ، والثانى يستخدم فى أغراض التدخين (٦٪) . وهذه المكونات وغيرها عبارة عن ألكالويدز ، ومن أهمها النورنيكوتين الذى يمثل ١٪ من محتويات الورقة . وهناك الأناباسين فى شجرة الدخان N. gluca التى تنمو فى الأرجنتين وأوروجواى ، ويوجد بنسبة ١ – ٢ ٪ فى المتوسط . وتوجد كذلك ألكالويدز أقل أهمية وبكميات صغيرة ، مثل : الميوسمين ، والنيكوتيرين ، والأناتابين وغيرها . والوضع الحالى لتجهيزات النيكوتين واستخداماتها فى مكافحة الآفات يشير إلى نقص معدلات الإنتاج والاستهلاك لحد كبير ، نظرًا لوجود المركبات المخلقة والبديلة . ويقدر الإنتاج الحالى بأقل من مليون رطل سلفات النيكوتين . ويجهز النيكوتين فى صورة مستحضرات جافة أو سائلة ، وهذا يستدعى تحرير النيكوتين نفسه من مستحضراته عند التطبيق حتى يحدث التأثير المطلوب ، لذلك تضاف

المنشطات ، مثل : الصابون ، وكازينات الكالسيوم التى لها تأثير فعال فى تحرير النيكوتين ، وكذلك تحسين صفات الرش . وكلما زادت قلوية محلول الرش ، زادت فعاليته . ولقد أجريت محاولات كثيرة لتنشيط فعل النيكوتين بخلطه بمبيد آخر أو بمادة منشطة مثل الفثالونتريل . ولايترك النيكوتين مخلفات على الأسطح المعاملة ، نظرًا لتطايره الشديد . وإن وجدت بعض المخلفات تكون غير ضارة . ولايسبب النيكوتين أية تأثيرات جانبية ضارة على النباتات المعاملة ، ولو أن بعض الدراسات قد أظهرت وجود تأثيرات ضارة على النمو والتزهير لبعض نباتات الفول . وقد حدث العكس مع نباتات أخرى ، وهذا يتوقف على نوع النبات والمستحضر ، ويحدث الموت فى الحشرات بتتابع معروف خلال ساعة من التعرض للمبيد ، ويؤثر المركب على نشاط إنزيم الأسيتايل كولين إستيريز . والنيكوتين شديد السمية على الثدييات ، وهذا يتوقف على الجرعة ، فالذين يدخنون السجائر (١ - ٢ مللجم / سيجارة) يحدث لهم تنشيط فى الجهاز العصبى المركزى دون أية أضرار ، بينما الجرعات العالية تسبب شللًا قاتلًا . والجرعة القاتلة النصفية على الفئران ٢٣,٥ مللجم / كجم ، وتختلف النيكوتينويدز فى تأثيرها على الكائنات المختلفة . ولاتوجد ميزة تفضله عن المبيدات المختلفة ، فهو شديد التكلفة ، وتداوله غير مستحب ، كما أنه شديد السمية للإنسان والحيوانات الراقية ، وهو غير متعدد الأغراض ، كما أن سلوك مخلفاته مازال محل جدل كبير ، وتحدث له أكسدة فى الضوء مما يقلل من أثره الإبادى على الحشرات المستهدفة ، ولكنه لايحدث تأثيرات جانبية ضارة على النباتات .

٤ - مركبات الأيزوبيوتيل أميدت غير المشبعة Unsaturated isobutylamides

تم عزل عدد من المبيدات الحشرية من نباتات العائلة المركبة واللفتية . ولقد وجد أن تركيبها عبارة عن أيزوبيوتيل أميد غير مشبعة للأحماض الأليفاتية والمتشعبة ذات ذرات الكربون من ١٠ - ١٨ ، وتم تعريف بعضها ، وهى تتميز بصفتين رئيسيتين هما : التأثير القاتل ، والتأثير الصارع السريع على الحشرات الطائرة ، ولكنها غير ثابتة تحت الظروف البيئية ، لذلك تضافرت الجهود بهدف تخليق مركبات ثابتة فعالة ضد الحشرات القليلة الحرافة .

ومن أهم المواد فى هذه المجموعة مركب pellitorine ، وأطلق عليه فى البداية بيرثرين ، وهو موجود فى جذور بعض النباتات الطبية Anacyclus pyrethrum فى شمال أفريقيا ، خاصة الجزائر ، حيث يستخدم النبات فى معالجة أمراض الأسنان وتنشيط إفراز اللعاب . والمركب عديم الطعم ، غير نشط ضوئيًا ، يذوب فى معظم المذيبات العضوية ، ولايذوب فى الماء ، ويسبب حرق اللسان . ويحدث المركب هياجًا فى الأغشية المخاطية للأنف والحلق فى الإنسان الذى يقوم بإجراء التجارب المعملية والميدانية عليه . ونظرًا لعدم ثباته خارج المذيبات العضوية ، فإن مستقبل استخدامه كمبيد حشرى محدود للغاية . ولقد أمكن التغلب على ذلك جزئيًا بتحضير مستحضرات فى صورة محاليل أيدروكربونية ، كما أن التأثير المهيج على الأنف والحلق يقلل من استخدامه للرش خارج المنازل .

وهناك مركبات أخرى من نفس المجموعة ، مثل : Anacyclin الذى يوجد فى الجذور مع المركب

السابق pellitorine ، وكذلك مركب Spilanthol الذى يوجد فى الأجزاء الهوائية لنبات Spilmthes oleraceae ، وكذلك مركب Affinin من جذور بعض النباتات البرية التى تنمو فى المكسيك Heliopsis longipes بنسبة ٣,٣٪ ، ومركب الـ Scarbin من جذور نباتات Heliopsis scabra ، ومركب Heliopsin فى جذور النباتات السابقة ، ومركب Echinacein فى جذور Echinacea anguistifolia ومركب Sanshool الموجود فى ثمار وقلف أشجار Zanthoxylum piperitum المعروفة باسم asakura sansho فى اليابان ، ومركب Herculin فى قلف أشجار Zanthoxylum clava-herculis ، وهو شديد السمية على الذباب . وتحتوى هذه الأشجار كذلك على المركب Neoherculin .

٥ - المبيدات الحشرية الأقل أهمية ، والمستخرجة من النباتات

(أ) مركبات الكواسين والنيكواسين Quassin and Neoquassin

توجد هذه المركبات فى مستخلصات الخشب والقلف الخاص بأشجار Quassia amara ، وتتراوح نسبتها أقل من ٠,٠٢٪ ومستحضراتها المائية بتركيزات من ١,٥ - ٣٠٪ .

ولقد ثبتت كفاءة هذه المركبات ضد ذبابة الرمل ١٣٨ مللجم / كجم عن طريق الحقن ، بينما كانت ٥٤٦ مللجم / كجم عن طريق الفم .

(ب) مركبات مستخرجة من نباتات الساباديللا والهيلبور Sabadiella and Hellebore

مستخلصات ريزومات الهلبور وبذور الساباديللا تحتوى على مركبات ستيرويدية ذات تأثير فعال ضد بعض الحشرات ، وتستخدم على صورة مساحيق ، ولكنها تفقد فعاليتها بسرعة عند التعرض للضوء والهواء . والألكالويدز الفعالة عبارة عن استحداث للألكايل أمين المتعددة ، ويوجد منها خمسة مشتقات فى السابديللا ، وخمسة عشر مركبًا فى مستخلصات الهيلبور . ويطلق عليها الاسم Veratrum alkaloides . ولقد أثبتت بعض المركبات كفاءة ضد بعض الحشرات عن طريق اللمس وكسموم معدية ، وكان التأثير كبيرًا ضد الحشرات النصفية الأجنحة . وتعتبر مركبات Veratridine أكثر فعالية ضد الذباب المنزلى من الـ Cevadin . وبالنسبة لحشرة البق التى تصيب حشيشة اللبن ثبتت شدة فعالية الثيفادين بدرجة أكبر من الفيداتردين . وبدراسة التأثيرات التوكسيكولوجية السامة ضد الثدييات اتضح أنها شديدة السمية ، وللأسف الشديد أن مستخلصات هذه النباتات استخدمت لفترة طويلة كأدوية . ولقد تراوحت الجرعات النصفية القاتلة عن طريق الفم ضد الفئران من ٥ إلى ١٢,٥ مللجم / كجم . ولقد امتدت سمية هذه الألكالويدز للأسماك والضفادع والحشرات . ومن الإسترات المشهورة : germine ، والـ protoverine ، وهى مضادات للتوتر العصبى .

(جـ) مركبات مستخرجة من نباتات الريانيا Ryania

جهزت مستحضرات جافة من الجذور والأوراق والسيقان الخاصة بنباتات Ryania speciosa ،

ومتوسط الألكالويدز الفعالة ٠,٠٢٪ ، والمسماة ريانودين Ryanodine ، وله أربعة مشتقات تختلف فى خواصها الطبيعية والكيميائية والبيولوجية .. والريانودين يتهدرج – وبسرعة – ويتحول إلى مشتق ثابت ، وهو anhydroryanodine .

وتؤثر الريانيا على الحشرات بالملامسة ، وكسم معدى ، وتأثيراتها بطيئة ، وتحدث نقصًا ملحوظًا على الكفاءة التناسلية للحشرات ، وكذلك تقل حركتها وتموت من الشلل ، ويرتفع معدل استهلاك الأكسجين . ولقد استخدمت أساسًا ضد الثاقبات فى الذرة . ونظرًا للتكلفة المرتفعة لتجهيزها ، وكذلك عدم ثباتها قل استخدامها ، إن لم يكن قد أوقف تمامًا . وتمتاز هذه المركبات بسميتها النسبية المعقولة ضد الثدييات . إذا أخذت عن طريق الفم ، فالجرعة النصفية القاتلة على الأرانب تساوى ٦٥٠ مللجم / كجم من وزن الجسم ، وأعلى من ذلك بكثير فى حالة الفئران .

ومن أحدث الدراسات فى هذا المجال تلك التى أجريت بكلية الزراعة – جامعة المنوفية – عام ١٩٨٥ ، حيث تم استخلاص ثمانية نباتات تقع تحت مجموعة من العائلات المختلفة ، والتى تمتاز بمقدرة عالية على تكوين بعض المركبات الفعالة ، وهى تمثل المحاصيل الحقلية (الطماطم ، والقلقاس ، والإسفاناخ والحشائش الحولية (عنب الديب ، الكبر ، اللبنية) ، بالإضافة إلى بعض الحشائش المعمرة التى تنمو بصورة برية فى صحراء مصر الغربية (شيح الجبل ، شبت الجبل) .

مما سبق .. يتضح مدى خصوبة ميدان البحث عن مبيدات من أصول نباتية . وتشير المراجع الخاصة بالدراسات السابقة عن وجود آلاف من النباتات التى تتبع العديد من العائلات النباتية ، تحتوى على مواد ذات نشاط بيولوجى على العديد من الكائنات الحية (حشرات – نباتات – ميكروبات .. وغيرها) ، ولكن تتفاوت سميتها على الثدييات تفاوتًا كبيرًا ، ومن أكثر عيوبها عدم الثبات الكيميائى تحت الظروف البيئية المختلفة . وعلى الرغم من ذلك .. يجب توجيه الجهود للكشف عن هذه المصادر النباتية ، ومحاولة استخراج المواد السامة الموجودة فيها ، ومحاكاتها ، وتخليقها ، وإنتاجها على نطاق تجارى تبعًا للقواعد الدولية المتعارف عليها فى هذا المجال . وهذه المواد قد تفيد فى الاستخدام المباشر كسموم ، أو كمنشطات للسموم التقليدية ، أو كمانعات للتغذية ، أو جاذبات جنسية ، أو هورمونات وغير ذلك بما يفيد فى مكافحة الآفات الزراعية ، والتى لها كذلك علاقة بصحة الإنسان .

الفصـــل الثـالث

مركبات الكلور العضوية

أولاً : الـ (د. د. ت) ومشتقاته .

ثانياً : سادس كلوريد البنزين ، واللندين .

ثالثاً : المركبات الحلقية الكلورينية (السيكلودايين) .

الفصـــل الثالــث

مركبات الكلور العضوية

أولاً : الـ (د. د. ت) ومشتقاته

تعتبر مركبات هذه المجموعة من أوائل الكيميائيات التى فتحت مجالًا جديدًا فى مكافحة الآفات ، فقد استخدمت على نطاق واسع ضد العديد من الآفات الضارة من مختلف الرتب والعائلات . ولقد سجل إنتاج هذه المواد ، وحجم مبيعاتها واستهلاكها رقمًا قياسيًا ، ويعتقد المؤلفون أن ذلك لن يتحقق لأية مجموعة أخرى . وذلك نتيجة لخلو الساحة من أية مركبات مصنعة ، كما أن الآفات كانت شديدة الحساسية لعدم سابق تعرضها لأية كيميائيات . ونظرًا لأهمية الدور الذى لعبته مبيدات هذه المجموعة ... تأكد الدور الاستراتيجى لصناعة المبيدات من ذلك الوقت حتى الآن . وتشمل المجموعة الـ (د. د. ت) ومشابهاته ، وسادس كلوريد البنزين ، والتربينات المكلورة . والمركبات الحلقية ذات الروابط الداخلية .

وبالصدفة البحتة تمكن زيدلر Zeidler الألمانى عام ١٨٧٤ من تحضير مركب الـ (د. د. ت) ، وإليه يرجع الفضل فى اكتشاف وتحضير مركبات أخرى ذات فعالية بيولوجية . قام هذا الباحث بعد ذلك بتسجيل خواص المركب الطبيعية والكيميائية ، دون أن يعلم شيئًا عن أهمية اكتشافه فى مجال مكافحة الآفات . وفى معامل شركة جيجى السويسرية حالف الباحث مولر Muller عام ١٩٣٩ الحظ فى الكشف عن فاعلية الـ (د. د. ت) على الحشرات ، وأنشىء أول مصنع لتحضير هذا المركب فى الولايات المتحدة الأمريكية عام ١٩٤٣ بعد ثبوت فعاليته ضد العديد من الآفات . وظل الـ (د. د. ت) حكرًا على الحلفاء حتى انتهاء الحرب العالمية الثانية ، حيث دخل على نطاق واسع فى الاستخدامات المدنية ، خاصة فى مكافحة الآفات التى لها علاقة بالصحة العامة ، مثل : الذباب ، والبعوض ، والقمل . وذلك لقلة الضرر الناجم عنه إذا ما اتخذت الاحتياطات اللازمة عند التطبيق من جهة ، وقلة المصادر الطبيعية المحتوية على مواد سامة ضد الحشرات ، مثل : البيرثروم ، والروتينون من جهة أخرى .

ونظرا للاستخدام المكثف للـ (د. د. ت) ، وللمركبات التابعة لنفس المجموعة تمكنت

الحشرات المختلفة من تطوير نفسها ، وإنتاج سلالات مقاومة لها ، بل وظهرت مقاومة مشتركة بين المبيدات الكلورينية ، وغيرها من مبيدات المجموعات الأخرى ، مثل : البيرثرينات المخلقة والطبيعية .

C1 C1 C1
C
CL - C - C1
H

ولم تزل الطريقة المثلى لتحضير الـ (د . د . ت) هى نفسها الطريقة التى وضعها زيدلر من تفاعل الكلورال (١٤٧ جزءًا) مع الكلوربنزين (٢٢٥ جزءًا) ، فى وجود حامض الكبريتيك المركز (١٠٠ جزء) . وهناك طرق أخرى كثيرة تستهدف تقليل كميات حامض الكبريتيك فى طريقة زيدلر . ويختلف تركيب الـ (د . د . ت) الخام تبعًا لعملية ، وخطوات التفاعل ، ويعتبر مشابه البارا – البارا المركب الفعال والمسئول عن الإبادة ضد الحشرات ، والذى يمثل ٧٠٪ من ناتج التحضير . كما وجد بعض الباحثين ١٣ مركبًا آخر ، بعضها يعتبر كشوائب ، وبعضها ذو تأثير إبادى ، ولكن بدرجة تقل كثيرًا عن الـ (د . د . ت) . وللمركب التجارى مدى انصهار ٨٩°م ، ويحتوى على ٤٨ – ٥١٪ كلورين عضوى ، وتبلغ درجة حموضته من ٥ إلى ٨ . ويحتوى الـ (د.د.ت) النقى على ٩٩٪ من مشابه البارا – بارا ، وتبلغ درجة انصهاره ١٠٧°م . وتحدث المواد التالية انهيارًا للـ (د . د . ت) بدرجات متفاوتة :

(أ) مواد تحدث انهياراً شديدًا للـ (د. د. ت) مثل : كلوريد الألومنيوم ، والكروميوم ، وبرادة الحديد والكاؤلين ، والنيكوتين ، والصلب غير القابل للصدأ ، والحجر الجيرى .

(ب) مواد تحدث انهيارًا بسيطا للـ (د. د. ت) مثل : البنتونيت ، ومزيج بوردو ، وكلوريد النحاس ، والبروفيليت ، والكبريت ، والتلك ، وثيوكربامات الحديد ثنائى الميثيل .

(جـ) مواد لا تحدث انهيارًا للـ (د. د. ت) مثل : الألومنيا ، وكبريتات الأمونيوم ، والبيوثروم ، والروتينون ، وكلوريد الصوديوم ، ونترات الأمونيوم ، وغيرها .

ومن أهم صور الـ (د . د . ت) المستخدمة : المحاليل ، والمعلقات ، وسوائل الرش ، ومساحيق التعفير ، والأيروسولات ، والدهانات . كما جهزت غالبية المخاليط مع المواد الأخرى ، ومن أهمها :

١ – محاليل فى المذيبات العضوية للاستخدام المباشر .

٢ – محاليل مركزة فى المذيبات العضوية مضافة إليها مواد مستحلبة ، حتى يمكن مزج

الـ (د . د . ت) مع الماء ليستخدم فى صورة مستحلبات .

٣ - مخاليط مع المساحيق الحافة بالإضافة إلى المواد المبللة حتى يمكن التطبيق فى صورة معلقات مائية .

٤ - مخاليط مع المساحيق الجافة لتستخدم كمساحيق تعفير .

٥ - مخاليط أو محاليل مع غازات حاملة خاملة تحت ضغط فى الأيروسولات .

٦ - مخاليط أو محاليل فى الدهانات ومواد التلميع .

٧ - مخاليط أو محاليل لتشبع الورق والأقمشة وغيرها .

ويؤثر الـ (د . د . ت) والمبيدات الكلورينية الأخرى على الحشرات كسموم معدية ، وكذلك بالملامسة . وتعتبر أساسًا سمومًا عصبية ، ويعد الرسغ بما عليه من أعضاء الحس من أكثر المواضع تأثرًا بالـ (د . د . ت) ؛ لذا يحدث الشلل فى البداية فى الأرجل ، ثم ينتقل إلى بقية أجزاء الجهاز العصبى المركزى ، وهو شديد الخطورة على الطفيليات والمفترسات النافعة . ومن المؤسف أن هناك العديد من سلالات الحشرات المقاومة لفعل المركب من جراء الاستخدام المكثف غير الواعى . ولقد حدثت زيادة وبائية فى الآفات غير الاقتصادية بعد استخدم الـ (د . د . ت) فى مصر ، مثل : العنكبوت الأحمر ، والمَن . ويعتبر إفراز الـ (د . د . ت) ، أو نواتج تمثيله فى لبن الماشية والأبقار التى تتغذى على نباتات ملوثة من أخطر الأمور . ولاتتأثر النباتات إذا استخدم الـ (د . د . ت) بالتركيزات الموصى بها . وتعد القرعيات كذلك فى غاية الحساسية لهذا المركب .

والـ (د . د . ت) متوسط السمية على الإنسان والحيوان ، فالجرعة النصفية القاتلة عن طريق الفم تبلغ حوالى ٢٥٠ ملليجرام/كجم ، وهو شديد الضرر على الأسماك ، ويفيد فى مكافحة يرقات البعوض ، ولم يزل يستخدم لهذا الغرض فى السودان ، ودول الخليج العربى ، وغيرها من الدول الأفريقية . ولايضر الـ (د . د . ت) الكائنات الدقيقة التى تسكن التربة ، خاصة تلك التى تقوم بتثبيت النيتروجين ، إلا أن المادة تتراكم فى التربة . وهناك سجلات تشير إلى وجود الـ د . د . ت فى التربة منذ أكثر من ٥٠ عامًا حتى الآن ، لأنها بطيئة التحلل .

وسنكتفى فى هذا المجال بذكر أهم مشتقات الـ (د . د . ت) بالاسم والتركيب الكيميائى ، حيث يمكن لأى قارىء يرغب معرفة التفاصيل الرجوع للعديد من المراجع ، والكتب العربية ، والأجنبية فى هذا المجال ، وخاصة مركبات : الميثوكسى كلور - HDI ، ديلان ، الكلوروبنزيلات ، أوفونران ، أراميت ، كلورادو - ٩ ، DFDT وغيرها كما يتضح من التركيبات التالية شكل (٣-١) .

(I)

1,1,1-Trichloro-2-(*o*-chlorophenyl)-2-(*p*-chlorophenyl) ethane (*o,p'*-DDT)

(II)

1,1,1-Trichloro-2,2-(*o*-chlorophenyl) ethane (*o,o'*-DDT)

(III)

1,1,1-Trichloro-2,2-diphenyl ethane

(IV)

1,1,1-Trichloro-2,2-bis(hydroxyphenyl) ethane

(V)

1,1,1-Trichloro-2,2-bis(acetoxyphenyl) ethane

(VI)

1,1-Dichloro-2,2-bis(*p*-chlorophenyl) ethylene

(VII)

1,1,1-Trichloro-2,2-bis(1-hydroxynaphthyl) ethane

(VIII)

1,1,1-Trichloro-2,2-bis(1-acetoxynaphthyl) ethane

(IX)

1,1,1-Trichloro-2,2-anhydro-bis-(2-hydroxynaphthyl) ethane

(X)

(1,1,1-Trichloro-2-methyl-2-propanol)

(XI)

1,1,1-Trichloro-2,2-di-*p*-tolyl ethane

(XII)

1,1,1-Trichloro-2,2-bis(*p*-bromophenyl) ethane

شكل (٣ – ١) : التركيب الكيمائى والبنائى لمشتقات الد . د . ت :

(XIII)
1,1-Dichloro-2,2-bis(*p*-bromophenyl) ethylene

(XIV)
1,1-Bis(*p* chloro-phenyl) ethane

(XV)
1,1,1-Trichloro-2,2-di-*p*-methoxy-phenyl ethane

(XVI)
1,1,1-Trichloro-2,2-bis[*p*-(*n*-propoxy-phenyl)] ethane

(XVII)
1,1,1-Trichloro-2,2-bis[*p*-(*n*-butoxy-phenyl)] ethane

(XVIII)
1,1,1-Trichloro-2,2-di-3,4-xylyl ethane

(XIX)
1,1,1,2-Tetrachloro-2,2-bis(*p*-chloro-phenyl) ethane

(XX)
1,1,2-Trichloro-2,2-bis(*p*-chloro-phenyl) ethane

(XXI)
1-Chloro-2,2-bis(*p*-chloro-phenyl) ethane

(XXII)
1-(*p*-Chlorophenyl)-2,2,2-trichloro-ethyl ester of acetic acid

(XXIII)
1,1,1-Trichloro-2,2-bis(4-chloro-3-nitro-phenyl) ethane

(XXIV)
1,1,1-Trichloro-2,2-bis(*p*-*tert*-butylphenyl) ethane

شکل (۳ - ۱) تابع

(XXV)

1,1,1-Tribromo-2,2-bis(*p*-chlorophenyl) ethane

(XXVI)

1,1,1-Tribromo-2,2-bis(*p*-bromophenyl) ethane

(XXVII)

1,1,1-Trifluoro-2,2-bis(*p*-chlorophenyl) ethane

(XXVIII)

1,1,1-Trifluoro-2,2-bis-(*p*-fluorophenyl) ethane

(XXIX)

1,1,1-Trichloro-2,2-bis(*p*-fluorophenyl) ethane

(XXX)

1,1-Dichloro-2,2-bis(*p*-fluorophenyl) ethylene

(XXXI)

2,1,1-Trichloro-3,3-bis(*p*-fluorophenyl) propene

(XXXII)

4,4′-Difluorobenzhydrol

(XXXIII)

4,4′-Difluorobenzophenone

شكل (٣ - ١) يتبع .

(XXXIV)
1,1,1-Trichloro-2-*o*-bromophenyl-2-*p*-bromophenyl ethane

(XXXV)
1,1,1-Trichloro-2-*o*-tolyl-2-*p*-tolyl ethane

(XXXVI)
1,1,1-Trichloro-2-*o*-anisyl-2-*p*-anisyl ethane

(XXXVII)
1,1,1-Trichloro-2,2-bis-(*p*-iodophenyl) ethane

(XXXVIII)
1,1,1-Trichloro-2,2-bis-(chlorothienyl) ethane

(XXXIX)
(Trichloromethyl)-tris-(*p*-chlorophenyl) silane

شکل (۳ - ۱) يتبع

ثانياً : سادس كلوريد البنزين ، واللندين

عرف سادس كلوريد البنزين كذلك كمركب كيميائى لسنوات عديدة قبل أن تكتشف خواصه لإبادية ضد الحشرات . ولقد خلق المركب فى البداية عام ١٨٢٥ بواسطة Michael Faraday ، عرفت صفاته وتركيبه الكيميائى عام ١٨٣٦ ، كما عرفت ٤ مشابهات له . وعند بحث أسباب تضارب الفاعلية تم فصل هذه المشابهات ، واختبار كفاءتها البيولوجية ، حيث ثبتت شدة فعالية المشابه « جاما » وهى تسمية خاطئة من وجهة نظر علم الكيمياء ، ويطلق عليه HCH ، أو الجامكسان . ولقد أنتج من هذا المركب ١١ مليون رطلًا عام ١٩٥١ ، ويحضر المركب من كلورة البنزين فى وجود الضوء .

« هكساكلورو سيكلوهكسان »

ويوجد مركب هكساكلوروسيكلوهكسان فى ١٦ مشابهًا فراغيًا . ويوجد السيكلوهكسان فى صورتين ، هما : السيس ، والترانس .

(Cis) (Trans)

ويتضح من هذه الأشكال أن ثلاث ذرات كربون توجد فى مستوى واحد ، بينما توجد الذرات الثلاثة الأخرى فى مستوى آخر . وترتبط كل ذرة كربون بذرة أيدروجين ، وذرة كلور ، لذا يمكن ترتيبها فى ١٦ مشابها ، وتقع ذرات الكلور فى مستوى أعلى ذرة الكربون ، بينما يقع الأيدروجين تحتها . وتختلف المشابهات فى مدى قابليتها للذوبان فى المذيبات العضوية . ويقاوم المركب فعل

الحرارة ، والأكسدة ، والضوء ، إلا أنه يتحلل فى وجود المواد القلوية ، لذا يفقد فاعليته على الحشرات ، وهو أكثر تطايرًا من الـ (د. د. ت) ، ولكنه أقل ثباتا منه . ولاتعتبر مخلفاته على النباتات شديدة السمية . وقد أوقف ، أو تحدد استخدام هذا المركب بعد أن كشفت دراسات السمية على المدى الطويل عن دور المركب فى إحدث السرطانات ، وهكذا الحال مع الـ (د. د. ت) . وتتمثل التوصية الوحيدة بسادس كلوريد البنزين ، فى مصر ، فى مكافحة النمل الأبيض تحت الأرض .

أما مركب اللندين مأخوذ من اسم مكتشف مشابه الجاما سادس كلوريد البنزين الباحث Van der Linden ، والذى تمكن من تحضير مستحضر يحتوى على ٩٩٪ من مشابه الجاما ونظرًا لهذه النقاوة العالية ، وخلوه من الرائحة استخدم على نطاق واسع . ويحضر المركب بالبلورة من المذيبات المتخصصة ، كما يجهز على صورة مساحيق قابلة للبلل ، ومحاليل مائية ، وأيروسولات ، ومركزات قابلة للاستحلاب . ونظرًا للتكلفة العالية يستخدم اللندين على نطاق واسع فى محاليل رش لمكافحة الآفات المنزلية ، ومعاملة التقاوى إن اللندين مركب متطاير بدرجة محسوسة على درجة حرارة أعلى من حرارة الغرفة ، مما يؤدى إلى استخدام المبخرات الكهربائية لمكافحة البعوض والذباب ، ولكن سرعان ماتكونت سلالات مقاومة من هذه الحشرات لفعل اللندين . وقد يرش على الأسطح الساخنة ، أو يخلط بمواد قابلة للاشتعال ، ثم يحرق فيتسامى اللندين وتقتل أبخرته الحشرات الطائرة . كذلك جهزت شموع الجامكسان لتطهير المخازن ، وأماكن وجود بق الفراش ، والبراغيث .

ويؤثر اللندين كسم معد ، وملامس ، ويؤثر كذلك على الحالة الغازية وهو مأمون الاستعمال ، وسميته قليلة تساوى ١٠٠٠ ملليجم/كيلوجرام من وزن الجسم ، إذا أخذ عن طريق الفم فى الفئران ؛ لذا يستخدم فى مكافحة القراد والقمل على صور مغاطس للحيوانات ، ويكافح به الجراد رشًا أو تعفيرًا على صورة طعم سام . ويستخدم كذلك لمكافحة الحفار . ومن أشهر المستحضرات المستخدمة فى مصر لمكافحة دودة ورق القطن ، مسحوق الكوتن دست بمعدل ٨ - ١٢ كجم/فدان ، وهو مخلوط من الـ (د.د.ت) ، وسادس كلوريد البنزين (٣٪ مشابه جاما) ، الكبريت ، بودرة تلك . ولقد توقف استخدام هذا المخلوط لوجود بدائل حديثة أكثر كفاءة ، وأمنًا فى الوقت الحاضر . كما استخدم مستحضر الـ (د.د.ت) / لندين ٩/٣٠ لمكافحة دودة القطن ، وديدان اللوز .

ثالثاً : المركبات الحلقية الكلورينية « السيكلودايين »

يعتبر الكلوردين من أوائل مركبات هذه المجموعة ، والذى تم تجهيزه فى البداية بواسطة Hyman ، ولكن أعلن عنه العالم Kearns وزملاوءه عام ١٩٤٥ ، ثم عرفت خواصه الإبادية ضد الحشرات فيما بعد ، ومرت خطوات التخليق بتفاعل الهكساكلوروسيكلوبنتاديين مع السيكلوبنتاديين بتفاعل أطلق عليه Diels-Alder كما يلى :

ويذاب المركب الناتج فى رابع كلوريد الكربون ، ثم يعامل بغاز الكلور حيث تتكسر الحلقة الخماسية ، ثم يدخل الكلور ، ونحصل على الكلوردين :

(كلوردين) سيدس

(كلوردين) ترانس

وهناك مشابهات Endo و Exo ، لم يتمكن الباحث مارش من عزلهما . وبالطبع - فإن إحدى المشابهات شديدة السمية عن الأخرى ، فالجرعة النصفية القاتلة LD_{50} لبقة حشيشة اللبن ٤٧ ، ٤٥٩ على التوالى . ولقد أمكن تجهيز الكلوردين على صورة مركزات قابلة للاستحلاب ، ومحاليل ومساحيق قابلة للبلل ، ومساحيق تعفير . ويتحلل الكلوردين بفعل المواد القلوية . لذا .. يجب تجنب خلطه بالكبريت الجيرى ، ومزيج بوردو ، وزرنيخات الكالسيوم . ولايسبب الكلوردين أية أضرار على النباتات ، إذا استخدم بالتركيزات الموصى بها ، وتماثل سميته على الحيوانات الـ (د . د . ت) . وتساوى الجرعة النصفية القاتلة على الفئران ٢٢٥ إلى ٢٥٠ ملليجرام / كجم ، من وزن الجسم . ويسبب الكلوردين على المدى الطويل ضررًا كبيرًا على الكبد ؛ لذا لاينصح باستعماله على المواد الغذائية ، والمحاصيل الخضراء . ولقد أوقف استخدام هذا المركب فى مصر بعد ثبوت التأثيرات السامة الرهيبة كالسرطانات وغيرها .

وهناك مركب آخر يوجد فى الكلوردين التجارى عند التحضير ، وهو الهبتاكلور . ولقد أمكن فصله وتنقيته من الكلوردين الخام ، ويتميز هذا المركب بمقاومته للتحلل القلوى ؛ لذا يمكن خلطه

مع العديد من مبيدات الآفات . وتعتبر سميته على الثدييات أكثر من الكلوردين (ج ق ٥٠ = ٩٠ ملليجم/كجم عن طريق الفم) . وهناك العديد من المركبات التى أمكن فصلها من هذه التفاعلات من أهمها الهكساكلور ، والذى لايتحلل بالقلويات ، وتكون فاعليته على الحشرات أقل من الكلوردين ، وكذلك مركب نوناكلور (ترای كلور ٢٣٧) الذى يتحلل بالقلويات ، علاوة على العديد من المشابهات .

وفى عام ١٩٤٨ أمكن تحضير مركب جديد هو الألدرين ، ويختصر HHDN وهو أحد مشتقات النفثالين .

CL H
C H C
C CH
CLC
CCL$_2$ CH_2 (ألدرين)
CH
CLC C
C H C
Cl H

والمشابه الفعال للألدرين هو خليط (endo-exo) ، وهذا المركب ثابت كيميائيًا ، لايتحلل بالقلويات ولا بالأحماض ، ولكنه يتفاعل مع الهالوجينات وغيرها من المواد الأخرى . وتعتبر الأكسدة من أهم التفاعلات ، حيث تنتج مشتقات الإيبوكسى ، ويعد مركب الديلدرين من أكثرها فعالية . ولقد ثبت الفعل الإبادى الفورى القوى للألدرين . وعلى النقيض .. لايتبق له أثر طويل ، حيث يستمر مفعوله لمدة ثلاثة أسابيع . وفى نهاية ١٩٥٠ تم عزل مشابه للألدرين أطلق عليه الأيزودرين ، والذى يتبع تركيبات (endo-endo) . ولم يجد فرصة فى التطبيق الميدانى نظرًا لارتفاع سميته على الثدييات (ج ق ٥٠ على الفئران ١٢ – ١٧ مللجم/كجم) .

ويختصر مركب الديلدرين برمز (HEOD) ، وهو ناتج من أكسدة الألدرين كما سبق القول . وهو مركب ثابت بالرغم من وجود رابطة الإيبوكسى المقاومة للتحلل فى وجود الأحماض والقلويات . وهو مركب شديد السمية للعديد من الحشرات ، ويعمل كسم معد وملامس فى نفس الوقت ، متفوقًا فى ذلك على الـ (د.د.ت) ، والألدرين . ولايضر بالنباتات المعاملة إذا استخدم بالتركيزات الموصى بها ، ولكنه شديد السمية على ذوات الدم الحار . وتساوى سميته الحادة ج ق ٥٠ ١٠٠ مللجم/كجم .

(ديلدرين)

ويمتص هذا المركب عن طريق الجلد ، تاركًا مخلفات كبيرة على المواد الغذائية نظرًا لثباته العالى فى البيئة . ولايسمح باستخدامه فى مصر لسميته العالية .

ويعتبر الأندرين مشابه للديلدرين وهو لايتحلل بالقلويات . بينما تعيد الأحماض ترتيب الجزىء ، وتفقده كفاءته على الحشرات ؛ لذا يقبل المركب الخلط بالعديد من المبيدات فيما عدا تلك المركبات التى لها تأثيرات حامضية . وتوجد العديد من المستحضرات ، مثل : المركزات القابلة للاستحلاب ، والمساحيق القابلة للبلل ، ومساحيق التعفير . ولايحدث الأندرين تأثيرات ضارة على النباتات بالتركيزات الموصى بها ، وهو شديد السمية على الثدييات (ج ق ٥٠ تتراوح من ١٠ — ٣٥ مللجم/كجم) على الفئران ؛ مما يستدعى عناية خاصة عند التطبيق .

ولايمكن أن نغفل مركب التوكسافين Toxaphene ، لارتباطه بحدوث الإصابة الوبائية لدودة ورق القطن فى مصر فى أواخر الستينيات نتيجة للاستخدام العشوائى لهذا المركب ، وذلك لمكافحة آفات القطن . وهو أحد مشتقات الكامفين المكلور ، ويعتبر مخلوطًا من مركبين . ويفقد المركب الكلور بالتسخين ، والأشعة فوق البنفسجية والقلويات . ويتلف التوكسافين العبوات فى وجود الرطوبة ؛ لذا لايجب خلطه بالمواد ذات التأثيرات القلوية ، كما أنه ذو تأثير بطىء على الحشرات ولايضر بالنباتات . وتبلغ سميته الحادة ج ق ٥٠ = ٦٠ مللجم/كجم من وزن الجسم ، كما يتحلل المركب بسهولة فى التربة .

الفصـــل الرابـــع

المبيـــدات الفـوسفـورية العضـــوية

أولاً : مقدمة ونظرة تاريخية

ثانيا : الأهمية الحيوية للفوسفور ، والخواص المميزة للمبيدات الحشرية الفوسفورية العضوية .

الفصـــل الرابـــع

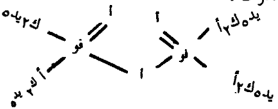
المبيدات الفوسفورية العضوية

Organophosphorus Insecticides

أولاً : مقدمة ونظرة تاريخية

لايمكن لأى مشتغل فى مجال المبيدات ومكافحة الآفات أن ينسى ، أو يتجاهل ماحدث عام ١٩٦٠ م فى مصر ، عندما هاجمت دودة ورق القطن الزراعات القطنية فى مختلف أنحاء البلاد بشراسة ، وبصورة وبائية رهيبة مما سبب خسارة كبيرة فى المحصول . وقد نتج هذا الوضع من جراء الاستخدام المتكرر ، غير الواعى لمبيد التوكسافين لمكافحة دودة ورق القطن ، وديدان اللوز مما أدى لتكوين السلالات الشديدة المقاومة من الحشرة لفعل المركبات الكلورينية . ولم ينقذ القطن فى ذلك الوقت إلّا مبيد يتبع مجموعة المبيدات الفوسفورية العضوية ، وهو الدبتركس . وقد أدت خطورة الحالة إلى عمل جسر جوى بين مدينة كولون بألمانيا الغربية والقاهرة . ومنذ ذلك الوقت احتلت المبيدات الفسفورية مكانًا متميزًا فى مكافحة الآفات فى جميع أنواع الزراعات المصرية الخاصة بالمحاصيل الحقلية ، والخضروات ، والفواكه ، وكذلك الآفات التى لها علاقة بالصحة العامة .

ولقد بدأت كيمياء المركبات الفوسفورية العضوية عام ١٨٢٠ م ، عندما أجرى assaigne تفاعلا بين الكحولات وحامض الفوسفوريك . ونشرت فى عام ١٨٤٧ مقالة عن الفوسفينات بواسطة الباحث Thenard ، وفى نفس الوقت اكتشف Cloez إستر حامض الثيوفوسفوريك ، وفى عام ١٨٥٤ قام Clermont بتخليق مركب TEPP ، إلا أنه لم يفطن إلى الكفاءة البيولوجية لهذا المركب الذى يعتبر حلقة الوصل بين الكيمياء العضوية ، والكيمياء غير المعدنية . ولقد مرت ثمانون سنة قبل معرفة أثره فى مكافحة الحشرات .



ومن الإنصاف القول بأن Michaelis الألمانى و Arbusov الروسى هما واضعا أساس المركبات الفوسفورية العضوية ، ففى عام ١٨٩٧ حصل الأول على إستر من تفاعل فوسفيت الصوديوم ثنائية الألكيل مع أيوديد الايثايل . ويعرف هذا التفاعل باسم « Michaelis-Becker » بينما يعرف تفاعل الفوسفيت ثلاثية الألكيل مع هاليدات الألكيل بتفاعل Arbusov .

(الإستر الذى حضر بطريقتين مختلفين فى ألمانيا وروسيا)

أ
||
هـ٥ك٢أ — فو — ك٢هـ٥
هـ٥ك٢أ

وفى عام ١٩٠٣ نشر ميخائيليس تخليق المركبات الفوسفورية النيتروجينية من ثلاثى كلوريد الفوسفور ، خماس كلوريد الفوسفور ، فوسفوريل كلوريد ، ثيوفوسفوريل كلوريد ، والأمونيا ، والأمينات .

كل ، كل ، ن ر٢ — فو(=أ) ← كل ، ن ر٢ ، ن ر٢ — فو(=أ) ← ن ر٢ ← فون(=أ) : ك٢هـ٥ ، ك٢هـ٥ ، هـ٥ك٢أ ، هـ٥ك٢أ

وكان المركب الأخير مخلوطاً مع

أ
||
فون : ك٢هـ٥ ، هـ٥ك٢أ ، ك٢هـ٥ ، ن ك

ومن سوء الحظ أن ميخائيليس لم يشر إلى السمية العالية لهذا المركب .

وفى عام ١٩٣٢ تمكن الباحثان Lange & Kruger من تحضير إسترات حامض الفوسفوريك أحادى الفلور ولكنهما أشارا إلى السمية العالية لهذه الإسترات . وفى عام ١٩٤١ ، وخلال الحرب العالمية الثانية ، أجرى Saunders ومعاونوه العديد من الدراسات على إسترات حامض الفوسفوريك الفلوريدى المحتوى على الاميدات ، أو بدون الأميدات .

أ
||
فو : هـ٥ك٢ن/أ ، فل ، هـ٥ك٢ن ك

أ
||
فو : أ ر ، فل ، ر

ولقد اكتشف الباحثان الفعل الطفرى ، والسمية العالية عن طريق الاستنشاق لهذه المواد وبدون أى تنسيق مسبق ، كان العالم Schrader يتناول بالبحث مركبات الأحماض الفلوريدية بهدف الحصول على مبيدات أكاروسية ، وكذلك على مواد فعالة ضد المَنّ ، وكان النجاح فى البداية مشجعا بمركب ميثان سلفونيل فلوريد (ك يد ٣ كب أ ٢ فل) ، والذى مازال يستخدم حتى الآن كمادة مدخنة . ثم قام شرادار بتغيير حامض الكبريتيك بحامض الفوسفوريك ، وأصبح ذلك الاتجاه مميزًا له طوال حياته العلمية . وقد كانت المادة الأساسية هى (ك يد٣) ٢ ن – فو (= أ) (كل) كل ، والتى تتحول بسهولة إلى

(ك يد٣) ٢ ن — فو (= أ) (فل) فل

وثبت ضعف تأثير المركب الأول فى إبادة الحشرات ، علاوة على سميته العالية ضد الثدييات ، وتأثيره الفطرى ، بعدها قام هؤلاء الباحثون بإحلال مجموعة ثانى الألكيل الأمينية بمجموعات

(ك يد٣) ٢ ن — فو (= أ) (ك ن) ك ن

الألكيل فقط ، وحصلوا على مركبات فائقة الفعالية الفسيولوجية ، ولكنهم لم يستعملوها لشدة سميتها العالية . وعرف مركب شرادار باسم Sarin ، وأما المركب الآخر فقد اكتشف عام ١٩٤٤ فى ألمانيا كذلك بواسطة علماء آخرين .

ك يد٣ ، ك يد٣ ، ك يد٣ — ك — ك يد — أ — فو (= أ) (ك يد٣) فل

Soman

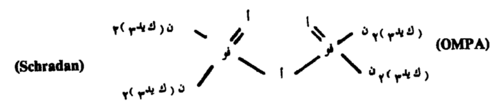
ك يد٣ ، ك يد٣ — ك يد — أ — فو (= أ) فل

Sarin

وهما مركبان قريبان من مركبات Saunders ومعاونوه ، والتى ثبتت شدة فعاليتها كمبيدات حشرية ملامسة . ومع ذلك لم تستخدم فى التطبيق الميدانى إلا نادرًا .



فى عام ١٩٤١ م وجد شرادار أن مادة دايميثيل فوسفوروأميدو داى كلوريدات هى مفتاح تخليق إسترات البيروفوسفوريك ، والبيروفوسفوروواميدات . ولتكريم العالم الكبير شرادار ، أطلق علماء وقاية النبات عام ١٩٥٠ الاسم Schradan على المركب أكتاميثيل بيروفوسفات OMPA ، أو Pestox .



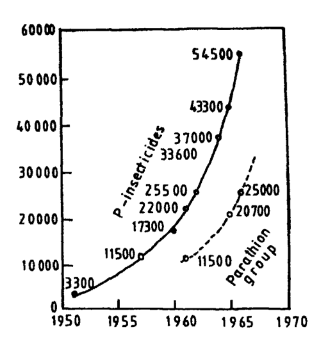
ومن أهم صفات هذا المركب فعله الجهازى ، والذى اكتشفه Kukenthal عام ١٩٤١ م .

بعد ذلك تمكن شرادار من تخليق مركب تترالإيثيل بيروفوسفات TEPP ، وفى عام ١٩٤١ تمكن Gross وغيره من العلماء من اكتشاف الأثر التثبيطى لمركبات الفوسفور العضوية على إنزيم الكولين إستريز . وفى عام ١٩٤٤ خلّق شرادار المركب التالى (E 605) .

وأطلق عليه Thiophos . ونظرًا للفعل الإبادى الواسع المجال ضد العديد من الحشرات ، فقد أنتجت منها آلاف الأطنان ، وأطلق عليها اسم مجموعة الباراثيون . وشكل (٤—١) يوضح هذه الحقيقة .

ثانياً : الأهمية الحيوية للفوسفور ، والخواص المميزة للمبيدات الحشرية الفوسفورية العضوية

١ — يلعب الفوسفور دورًا حيويًا أساسيًا فى الكائنات الحية . ويكفى للتدليل على ذلك الإشارة إلى دوره فى عمليات البناء الضوئى ، والتمثيل ، وتخليق السكريات ، والأحماض النووية التى تشارك فى النظم الإنزيمية . ولايمكن إغفال دور الفوسفور فى انتقال وتخزين الطاقة ، وفى فسفرة الجزيئات المحبة للنواة وخير مثال لذلك التحول من الأدينوزين ثنائى الفوسفات ADP إلى الأدينوزين ثلاثى الفوسفات ATP .



شكل (٤ - ١) : انتاج المبيدات الحشرية الفوسفورية من إسترات حامض الفوسفوريك بأمريكا .

٢ - إن جميع المبيدات الفوسفورية عبارة عن إسترات لأحماض الفوسفوريك ، أو الثيوفوسفوريك ، أو البيروفوسفوريك ، أو الفوسفونيك ، أو مشتقاتها المحتوية على الهالوجينات ، أو النيتروجين ، أو غيرها من العناصر والمجاميع الفعالة العضوية ، وغير العضوية .

٣ - تشترك المواد الفوسفورية فى احتواء الجزيئات على مراكز شديدة النشاط النيوكلوفيلى ؛ مما يؤدى إلى تكوين مشتقات فوسفورية ذات روابط اشتراكية رباعية ، فتعطى بدورها تركيبات ذات أرقام تناسقية co-ordination numbers تزيد بدرجة كبيرة عن المركبات الأخرى .

٤ - تمثل قوى الارتباط بين الفوسفور ، والأكسجين ، أو الكبريت ، مع الرابطة الزوجية بينهما ، العامل المحدد لنشاط هذه المركبات ، والذى يتوقف على طبيعة المجموعات الكيمائية الأخرى المتصلة بهما فى الجزىء من حيث سالبية الإلكترونات . ويمكن زيادة ثوابت القوة الخاصة بالارتباط عن طريق زيادة السالبية كما يحدث عند إحلال مجموعة (- ك يد٣) بدلًا من مجموعة (- كب ك يد٣) .

٥ - تتميز هذه المركبات بسرعة تحللها المائى فى الوسط الموجودة به . وتتوقف درجة وسرعة التحلل على نوع الإستر ، والمذيب ، ودرجة حموضة الوسط . وتؤثر هذه الخاصية على الأثر الباقى لهذه المبيدات على النباتات المعاملة ، وغيرها من الأسطح .

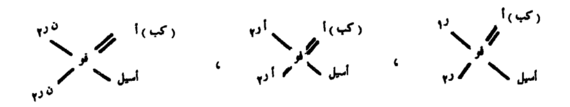
٦ – من أهم خصائص هذه المركبات .. خاصية ذوبانها النسبى فى الماء بدرجة تقارب مركبات الكاربامات ، ولكنها تزيد كثيرًا عن المبيدات الكلورينية والبيرثرينات المخلقة . ويرتبط الوجود البيئى لهذه المبيدات كثيرًا بهذه الخاصية ، حيث إن الثبات فى البيئة ومكوناتها المختلفة أقل بكثير من المبيدات الكلورينية ، والبيرثرينات المخلقة .

٧ – وبالإشارة لخاصية الذوبان النسبى .. نجد أن معظم مركبات هذه المجموعة ذات درجة نفاذية عالية إلى داخل أجسام الحشرات ، والكائنات الحية الأخرى ، والنباتات . كما أن لبعضها سلوك جهازى systemic كما سبق القول .

٨ – تحدث هذه المركبات التأثيرات البيولوجية السامة عن طريق مناهضة فعل ونشاط إنزيم الإسيتايل كولين إستريز ، كما سبق شرحه فى الأبواب السابقة . وتتوقف درجة التثبيط على طبيعة المركب ، والظروف السائدة وقت المعاملة .

٩ – يحدث تمثيل حيوى وغير حيوى لهذه المركبات ، بفعل الكائنات الحية وداخلها . ولقد قسم O'Brien أيض المبيدات الفوسفورية وعلاقته بالتأثيرات السامة إلى جزئين ، أولهما التمثيل التنشيطى Activated ، بمعنى تحول المركب إلى صورة أكثر مقدرة على تثبيط نشاط إنزيم الإسيتايل كولين إستريز ، والآخر التمثيل الهدمى حيث تقل مقدرة المركبات على تثبيط الانزيم .

١٠ – يتبع التركيب العام للمركبات الفوسفورية ذات النشاط البيولوجى أحد التصورات الثلاثة التالية :



١١ – بعض هذه المركبات تحدث ظاهرة التسمم العصبى المتأخر delayed neurotoxicity كما فى الفوسفيل .

تسمية المركبات الفوسفورية العضوية Nomenclature

تعتبر طريقة تسمية الـ IUPAC من أكثر الطرق شيوعًا ، حيث تطلق على جميع المركبات « الفوسفات العضوية » Organophosphate ، متبوعة بنوعية الذرات المرتبطة بالفوسفور . وفيما يلى سرد مختصر لأهم التسميات :

١ – فى حالة الجزيئات التى بها مجموعات الكوكسى توضع فى البداية ، ومثل ذلك ... « أوكسى ميثايل ، أوكسى ايثايل ، أوكسى بروبايل فوسفات » .

٢ – فى حالة وجود مجاميع فعالة أخرى بخلاف الالكوكسى ، تدخل المجموعة فى المقطع الأساسى « فوسفورو – ات phosphoro-ate » كما يلى :

المجموعة الفعالة	الاســم	المجموعة الفعالة	الاســم
ثيو	فوسفورثيوات	أميدوثيو	فوسفوروأميدوثيوات
أميد	فوسفوروأميدات	كلوروثيو	فوسفوروكلوروثيوات
فلوريد	فوسفوروفلوريدات	فلوروثيو	فوسفوروفلوروثيوات
كلوريد	فوسفوروكلوريدات		

٣ – فى حالة مجموعتين ، أو أكثر من المجموعات السابقة تسمى كما يلى :
فوسفورو داى ثيوات ، فوسفوروداى أميدداى ثيوات ، فوسفورو تراى ثيوات .

٤ – فى حالة وجود الأحماض الحرة فى الجزىء تسمى كما يلى : « فوسفورو – إيك – آسيد ، فوسفوروثيويك آسيد ، فوسفوروأميديك آسيد » .

٥ – وتوجد تسميات أخرى محددة نذكرها فيما يلى :

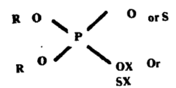
(رأ) ٢ فوأ – ر	فوسفونوات	phosphon (o)- ate
(رأ) – فوأ – ر٢	فوسفينوات	phosph in (o) ate
(رأ) ٣ فو	فوسفورايت	phosph (oro)-ite
ر – فو (أر)٢	فوسفونودايت	phosph on (oro)- ite
ر – فوأ < أيد ، أيد	فوسفونويك آسيد	phosphoro-ic acid
(ر)٢ فوأ – أيد	فوسفينويك آسيد	phosphino-ic acid
(ر)٢ فو – أيد	فوسفورواس آسيد	phosphoro-ous acid
ر – فو < أيد ، أر	فوسفونوواس آسيد	phospono-ous acid

وتمثل تسمية المركبات الأكثر تعقيدًا مشكلة كبيرة ، خاصة بالنسبة للمركبات المفسفرة .

التركيب العام للمركبات الفوسفورية العضوية

من المعلوم أنه قد تم تخليق آلاف المركبات التابعة لهذه المجموعة ، أثبت الكثير منها فعالية كبيرة كمبيدات حشرية ، ومازالت هناك محاولات الحصول على مركبات جديدة مستمرة بهدف الوصول لتركيبات أكثر تخصصًا وأمانًا للثدييات ، وذات درجات معينة من الثبات .

ويمكن توضيح التركيب العام لمعظم المركبات الفعالة فيما يلى :



ومن أنسب المركبات صناعيًا .. تلك المركبات التى تحتوى على مجموعات الميثوكسى ، والإيزوكسى . وتقل الفعالية مع المجاميع الأخرى التى تحتوى على ذرات كربون أكثر (إسترات البروبايل) . أما المجموعة X ، والتى ترتبط بالفوسفور من خلال ذرة أكسجين ، أو كبريت فهى ذات مدى واسع الاختيار ، وهناك مركبان يرتبطان بالـ X مباشرة ويطلق عليهما الفوسفونات ، مثل : الترايكلورفون . وسنكتفى فى هذا الجزء بالإشارة إلى أهم التركيبات الفعالة ، مرتبة ترتيبًا تصاعديًا تبعًا للثبات .

١ – الفوسفات phosphates : وهى تركيبات قليلة الثبات ، وذات سمية عالية ضد الثدييات . ومعظمها ذات تركيبات dialkyl vinyl phosphates ، ومن أهمها :

أ – دايميثيل فوسفات : دايكلوروفوس ــ نالد – ميفينفوس .

ب – داإيثيل فوسفات : باراأوكسون ه كلورفينفينيفوس .

٢ – O-phosporothioates : وهى أكثر ثباتًا من مجموعة الفوسفات ، وأقل سمية للإنسان والحيوان . ومن ثم فهى شائعة الاستخدام . والتركيبات الأكثر شيوعًا منها هى التى تحتوى على 2-alkylthioethyl ، أو dialkyl aryl ، ومن أهمها :

أ – دايميثيل – ١ – فوسفوروثيوات : فينتروثيون – سيانوفوس – بروموفوس .

ب – داإيثيل – ١ – فوسفوروثيوات : باراثيون – فوكسيم – ديازينون ..

٣ – S-phosphorothioates : وهى ذات سمية عالية للثدييات ، ونشاط أقل للحشرات بالمقارنة بالمجموعة السابقة . ومن ثم فهى قليلة الاستخدام ، ومن أهمها :

أ – دايميثيل – كب – فوسفوروثيوات : اندوثيون – فاميدوثيون ..
ب – داإيثيل – كب – فوسفوروثيوات : أميتون – أسيتوفوس – سيانثوات .

٤ – phosphorodithioates : وهى أكثر المجموعات استخدامًا . وتحتوى معظم المركبات الفعالة على مجموعة ميثايل مرتبطة بذرة الكبريت ، وتحمل مجموعة الميثايل الإستر ، أو الأميد ، أو الكرباموبل والسلفيد ومجاميع حلقية غير متجانسة ، ومن أهمها : الملاثيون ، والفورات ، والأثيون ، والدايمثوات .

أ – دايميثيل فوسفوروداى ثيوات : دايمثوات – ملاثيون – فورموثيون
ب – داإيثيل فوسفوروداى ثيوات : الفورات – فوزالون – إيثيون .

تمثيل المركبات الفوسفورية Metabolism of organophosphates

يشمل تمثيل المبيدات الفوسفورية نوعين من التفاعلات ذات الارتباط الوثيق بالفاعلية البيولوجية . يحدث للأول منهما تحول المركب الأصلى (قليل الفاعلية) ، إلى صورة أكثر نشاطًا وفعالية ضد إنزيم الكولين إستريز ، ويحدث للثانى فيه تحول المركب الأصلى (عالى الفعالية) إلى صورة أقل قدرة على مناهضة الإنزيم المذكور .

١ – التمثيل التنشيطى Activative metabolism : وهو يحدث داخل أجسام الحشرات ، أو الحيوانات ، أو الثدييات . وتشمل التفاعلات الاتية :

(أ) تحول الرابطة فو = كب إلى فو = أ ، أى تحول الفوسفوروثيونيت إلى فوسفات ، وبذلك تزداد سمية المركب نتيجة لزيادة مقدرة نواتج التمثيل على تثبيط إنزيم الكولين إستريز لآلاف المرات أكثر من المركب الأصلى . ويطلق على تلك العملية اسم desulfuration ، كما فى الباراثيون ، والملاثيون ، والديازينون .

(ب) هيدوكسلة لإحدى مجاميع الـ N-methyl فى مركبات الفوسفوروأميدات ، مثل : الشرادان ويطلق عليها N-methyl hydroxylation .

(جـ) التحول لمشتقات السلفوكسيد sulfoxidation :

حيث يتحول الكبريت الموجود فى السلسة الجانبية Thioether إلى الأكسجين ، وتحدث للسلفوكسيد الناتج أكسدة إضافية ، ويتكون السلفون . وتسود هذه التفاعلات فى المبيدات الفوسفورية الجهازية ، مثل : الثيميت ، والداى سيستون .

(د) التحول إلى الصور الحلقية Cyclization : كما فى الـ « Tocp » .

٢ – التمثيل الانهيارى Degradative metabolism :

لقد سبق الحديث عن دور الإنزيمات النباتية ، أو الحيوانية ، أو الحشرية فى تكسير المبيدات

الفوسفورية . ومن أهمها مايلى : (١) إنزيمات الفوسفاتيز phosphatases ، والتى تحلل الاسترات الفوسفورية والروابط الأندريرية وتشمل للأنزيمات المزيلة لجاميع الألكيل dealkylating enzymes وتلك التى تحلل المجموعة المنفصلة من المركب أثناء فسفرة الكولين إستريز ، (٢) وإنزيمات الكربوكسى إستريز carboxyesterases التى تكسر المبيدات الفوسفورية وهى المحتوية على مجموعة كربوكسيل مثل الملاثيون .

٣ – الأميدات Amidases : وهى التى تحلل مجموعة الآميد (ك أ ن ر) ، كما فى مبيد الدايمثوات .

٤ – التمثيل الاختزالى Reduction : ويحدث فى المبيدات الفوسفورية المحتوية على مجموعة نيتروفينيل كما فى الباراثيون ، وأخيرًا .

٥ – N-dealklation وكذلك N-Hydroxylation ، ويحدث ذلك لمجموعة الميثايل المحتوية على ذرة النيتروجين فى الأمينات ، أو الآميدات .

العلاقة بين التركيب الكيميائى ، والنشاط الإبادى ضد الحشرات

لقد سبق تناول هذا الموضوع بالتفصيل فى هذا الكتاب ، ويفضل الأخذ بمثال واحد فى مجال المبيدات الفوسفورية ، حتى يقتنع القارىء بأن أى تغيير فى جزىء المبيد قد يؤدى إلى تغييرات كبيرة فى السلوك ، والكفاءة الإبادية ، والسمية على الثدييات .

وسنتناول هنا أهم التحويرات التى أحدثت فى جزىء الباراثيون :

الباراثيون $(C_2H_5O)_2P(=S)-O-C_6H_4-NO_2$

١ – تغيير مجموعة الألكيل : عندما استبدلت مجموعة الإيثايل بمجموعة ميثايل ، نتج الميثايل باراثيون مماثلًا للمركب الأصلى فى كفاءته الإبادية ضد الحشرات ، إلا أن أقل سمية ضد الثدييات . وكلما طالت السلسلة فى الشق الألكيلى ، ضعف الأثر الإبادى . وتعتبر المركبات ذات السلسلة المستقيمة أكثر كفاءة من ذات السلسلة المتفرعة ، كما يؤدى إدخال مجاميع أمينية محل مجاميع الإستر إلى نقص السمية على الإنسان ، ونقص الفعل الإبادى على الحشرات .

٢ – استبدال ذرة الكبريت : يقل النشاط ضد الحشرات تنازليًا كما يلى :

AO(AO)P(=O)–O–aryl → AO(AO)P(=S)–O–aryl → AO(AS)P(=O)–O–aryl → AO(AO)P(=O)–OS–aryl → AO(AO)P(=S)–S–aryl

٣ – الإحلال فى الشق الحلقى ، أو العطرى :

(Resitox) = (Co - ral) ذو ثبات عالى

(Lebaycid) قليل السمية ضد الثدييات

(Terracur) مبيد نيماتودى

(Chlorthion) أثر باقى قصير

(Sumithion) قليل السمية

(VC 13 - Nemacid) مبيد نيماتودى غير فعال ضد الحشرات

طريقة فعل المبيدات الفوسفورية

لقد سبق تناول هذا الموضوع بالتفصيل ، والإشارة إلى أن الهدف الرئيسى لهذه المركبات داخل أجسام الحشرات ، أو الحيوانات ، أو الإنسان هو إنزيم الكولين إستريز فى الجهاز العصبى . وتقوم المبيدات بإحداث درجات مختلفة من تثبيط نشاط هذه الإنزيمات ؛ مما يؤدى إلى تراكم الوسيط الكيميائى المعروف بالإسيتايل كولين فيسبب الشلل والموت للحشرة . وتعتبر بعض المبيدات الفوسفورية مثبطات قوية للكولين إسريز وبينما يحتاج البعض الآخر لعملية تنشيط داخل الجسم ، حيث يتحول إلى مناهضات قوية ، ويتحول الـ P=S إلى P=O ، كما فى حالة الباراثيون ، والملاثيون ، واللذان يتحولان إلى باراأوكسون ومالاأوكسون . ويحدث نفس الشىء مع المركبات المحتوية على مجموعات أمينية حيث تحتاج لتنشيط كما فى الشراداان ، وضرورة تحويله إلى هيدوركسى ميثايل شراداان .

وتحدث بعض المركبات الفوسفورية العضوية ظاهرة التسمم العصبى المتأخر DNTE ، ولقد أثبتت الدراسات وجود إنزيم معين فى الجهاز العصبى يرتبط بهذه الظاهرة ، كما سبق تناول هذا الموضوع بالتفصيل . وقد يحدث شفاء للكائن المسمم تبعًا لدرجة التسمم ، والعوامل المحيطة ، بينما فى حالات أخرى يحدث الشلل دون شفاء .

الفصـــل الخـامـــس

مبيـــدات الكـــاربـامات

أولاً : مقدمة .

ثانياً : تمثيل الكاربامات .

ثالثاً : تنشيط الكاربامات .

الفصـــل الخامـــس

مبيـــدات الكـــاربامات

Carbamate Insecticides

أولاً : مقـدمـــة

فى العصور البدائية كانت تتمثل أهم أركان العدالة فى الوصول للحقيقة عن طريق أسلوب « المحاكمة بالتعذيب » ، ففى أفريقيا الغربية كان يدفع الشخص المشكوك فى ارتكابه للجريمة لتناول نباتات الفول السامة للصنف Physostigma venenosum ، فإذا قاوم فعل السم ، واستمرت حياته افترضت براءته ، وإذا حدث له ضرر أقيم عليه الحد ونفذت العقوبة . وكان معارضو هذا النظام يتعللون باحتمال عدم المساواة ، مما قد يوقع ظلمًا ، فالشخص المفترض براءته قد يرجع عدم تضرره إلى تناوله للنبات المسموم بسرعة ، ثم تقيؤه بسرعة كذلك نتيجة لحدوث تهيجات فى المعدة . وفى أوروبا أثارت هذه الظاهرة حماس الباحثين . وفى عام ١٨٦٤ تمكنوا من عزل المواد السامة الفعالة من النباتات ، وهى الفيسوستجمين ، أو الإيزيرين . وأجرى العديد من الدراسات التوكسيكولوجية عليها ، وحتى عام ١٩٢٥ لم يكن التركيب الكيميائى لهذه السموم مؤكدًا ، حتى تمكن العالمان Stedman and Barher من اكتشاف طبيعة التركيب على أنه أحد إسترات مشتقات حامض الكارباميك يداك (أ) ن يد٢ . ولم تعرف كيفية إحداثه للتأثير السام حتى عرفت طبيعة الوسيط للكيميائى الإسيتايل كولين ، ودورإنزيم الكولين إستريز فى تحليله . وفى عام ١٩٣٠ أثبت Engelhart & Loewi إيقاف الإيزيرين لنشاط هذا الإنزيم . وقبل هذا الاكتشاف ، وفى عام ١٩٢٦ قام Stedman بدراسات مكثفة عن مشتقات الإيزيرين ، وثبت أن أكثرها كفاءة هو البروستجمين .

C (O) NHCH$_3$ — O — (حلقة) — $-CH_3$ — N — N — CH_3 CH_3

ايزيرين (فيسوستجمين)

C (o) N$(CH_3)_2$ — O — (حلقة) — $\overset{+}{N}(CH_3)_3$

بروستجمين (نيوستجمين)

وتوجد جميع الكاربامات الدوائية فى صورة متأينة ، أو قابلة للتأين ، ولهذا السبب لاتحدث تأثيرات سامة على الحشرات . وفى عام ١٩٤٧ توصلت شركة جيجى السويسرية إلى اكتشاف أول مبيد حشرى كارباماتى . وتوالت المركبات التابعة لمجموعة الـ N-dimethyl carbamates ، نظرًا لأن خطوات التخليق تحول دون تجهيز مركبات N-methyl . ومن مركبات المجموعة الأولى : الإيزولان – الديمتان – البيرولان – الديميتيلان والبيرامات – وبعد عشر سنوات أمكن التغلب على صعوبات تخليق مركبات المجموعة الثانية ، ومن أهمها : مركبات السيفين والزيكتران ، والميسيرول ، وباير ٣٩٠٠٧ ، وهوكر HRS 1422 وهيركيوليز AC 5727 .

تعتبر هذه المركبات قريبة الشبه إلى حد كبير من المبيدات الفوسفورية العضوية من حيث الفعل البيولوجى ، واحتمالات تكوين السلالات المقاومة لفعلها بين مجاميع الآفات المستهدفة ، وكذلك مناهضتها لنشاط إنزيم الكولين إستريز . ويرتبط نشاط هذه المركبات بدرجة كبيرة بالمواضع الإحلالية على الجزىء الأساسى ، وكذلك التشابه الفراغى لكل منها ، ويحدث ذلك بدرجة أكبر من المبيدات الفوسفورية العضوية . وهى جميعًا مشتقات حامض الكرباميك (أميد أحادى لحامض الكربونيك) ، ولذلك تعتبر إسترات وأميدات معًا ، وهذا يجعلها سهلة التحلل المائى القلوى والحامضى ، والتركيبات التى نجحت تجاريًا فى مجال مكافحة الآفات تتبع ثلاثة أقسام هى : (١) ن – ميثيل كاربامات الفينول (الكارباريل – الميتالكامات) ، (٢) ن – ميثيل كاربامات الأوكسيم (اللانيت) ، (٣) ن – ميثيل كاربامات ، ن – ن – دايميثيل كاربامات للمركبات الحلقية الأيدروكسيلية غير المتجانسة (كاربوفيوران) ، وتركيباتها كما يلى :

*ميثيل كاربامات الفينول	رأ . ك أ ن يد ك يد٣
(ر)	(الاسم الشائع)
١ – نافثيل	كارباريل (سيفين)
٣ – ميثيل فينيل	MTMC
٢ – أيزوبروبيل فينيل	أيزوبروكارب
٢ – أيزوبروبوكسى فينيل	بروبوكسر
* ميثيل كاربامات الأوكسيم	ر = ن أ . ك أ ن يد ك يد٣
الألدهيد الأساسى)	(الاسم الشائع)
٢ – ميثيل – ٢ (ميثيل ثيو) بروبيونالدهيد	ألديكارب (التيميك)
١ – (ميثيل ثيو) أسيتالدهيد	ميثوميل (لانيت)
* ميثيل كاربامات المركبات الحلقية غير المتجانسة	
(ر)	رأ . ك أ . ن يدك يد٣ (الاسم الشائع)
٣,٢ – ديهيدرو – ٢,٢ – دايميثيل بنزفيورات – ٧ يل	كربوفيوران

* دايميثيل كاربامات المركبات الحلقية غير المتجانسة (ر)

ر أ . ك أ . ن (ك يد٣)٢
(الاسم الشائع)

٦,٥ – دايميثيل – ٢ – دايميثيل أمينو بريميدين – ٤ – ييل

بريميكارب

الصفات المميزة لمركبات الكاربامات

١ – تتميز معظم مركبات هذه المجموعة بالذوبان العالى فى الماء بدرجة تفوق المبيدات الفوسفورية والكلورينية . وهذه الخاصية تؤثر بدرجة كبيرة على سلوكها فى البيئة .

٢ – للعديد من مركبات الكاربامات فعل جهازى ، كما فى حالة التيميك ، واللانيت وغيرها .

٣ – تعانى هذه المركبات من التحلل بفعل الحرارة ، ومن ثم يكون معظمها قليل الثبات فى البلاد الحارة . ويمكن تقليل هذه الخاصية بزيادة الاستبدال على النيتروجين .

٤ – تتعرض هده المركبات لظاهرة التحلل المائى ، وبالتالى فقد الفعالية البيولوجية . ويرتبط ذلك بدرجة الاستبدالات على النيتروجين ، كما فى الانهيار الحرارى .

٥ – مركبات الكاربامات شديدة السمية على الثدييات فى حالة بعض المركبات الأصلية ، وغالبًا مع نواتج تمثيل المركبات فى الوسط الموجودة فيه .

٦ – المبيدات الكارباماتية مناهضات لفعل إنزيم الكولين إستريز ، كما فى حالة المبيدات الفوسفورية .

٧ – تتفاعل الكاربامات مع الأمينات والأمونيا ، وتعطى اليوريا .

٨ – تحدث عملية كربكسلة لهذه المركبات ، مما يؤثر على السلوك والفعل البيولوجى .

سمية الكاربامات Toxicity

تظهر الكاربامات اتجاهات شاذة فيما يتعلق بالسمية الاختيارية للحشرات ، ولهذا السبب فهى لاتعتبر مركبات متعددة الاستخدامات ، كما أنها ليست واسعة الانتشار . وللتدليل على ذلك .. نذكر قيم الجرعات النصفية القاتلة LD_{50} بالجزء فى المليون ١ (براغيث الماء) ، ٣ (خنفساء الفول المكسيكية) ، ١٥٠ (العنكبوت الأحمر ذو النقطتين) ، ٥٠٠ (حوريات الصرصور الأمريكى) ، ٣٠٠ (الذباب المنزلى) .

أهم المركبات الشائعة الاستعمال

OCONHCH3
OCH (CH3)2
البايجون

H3CHNOCO OCONHCH3
UC - 10854

O — CONHCH3
السيفين

CH3
N
N
OCON (CH3)2
C6H5
البيرولان

OCONHCH3
H3C CH3
N (CH3)2
زكتران

OCONHCH3
HC3 CH3
SCH3
ميزورول

O-CNHCH
CH — CH2 — CH3
CH3
أوسباك

CH3
CH3 CCH= NOCONHCH3
CH3
التيميك

CH3 N N (CH3)2
N
CH3
(CH3) 2NCOO
بريميكارب

O-CONHCH3
CH3 CH3
ماكبال

CH3 S
C = N - OCONHCH3
CH3
لانيت

وجدول (٥ـ١) يوضح سمية الكاربامات للحشرات والفئران . وفى معظم هذه المركبات اتضح أن ضررها قليل فيما عدا الإيزولان الذى يحدث ضررًا ، ولكنه أقل من المبيدات الفوسفورية العضوية .

جدول (٥ - ١) : سمية الكاربامات للحشرات والفئران .

مركبات الكاربامات	الجرعة النصفية القاتلة (ميكروجرام /جم)			الجرعة القاتلة النصفية عن طريق الفم ميكروجرام/جم على الفئران
	الذباب	النحل	الصرصور الأمريكى	
الميثايل كاربامات				
m-isopropylphenyl	٩٠	١,٠	١٥	١٦
o-isopropylphenyl	٩٥	٢,٨	أكثر من ١٣٠	٥٠٠
o-isopropoxyphenyl	٢٦	٠,٨	١١	٢٥٠
m-sec-Butylphenyl	١٠٠	٠,٦	٥٢	٣٠
Zectran	٦٠	٠,٦	أكثر من ١٣٣	٦٠
Mesurol	٢٤	١,١	أكثر من ١٣٣	١٠٠
Carburol	أكثر من ٥٠٠	٢,٣	اكثر من ١٣٣	٥٤٠
الداى ميثايل كاربامات				
Dimeton	٣,٢	—	—	١٥٠
Isolan	٢٥	١٣	—	١٣
Pyrolan	٣,٢	١٣	—	٩٠

كيفية إحداث الكاربامات للأثر السام Mode of action

من الثابت أن الكاربامات السامة مثبطات قوية لإنزيم الكولين إستريز . والأعراض التى تصاحب الفعل السام على الحيوانات تماثل تمامًا مايحدث فى الجهاز العصبى الذى يعتمد على النظام الكولينى ، مثل : التدميع ، وإدرار اللعاب ، وضيق حدقة العين ، والارتجافات المصحوبة بالشلل ، ثم الموت . ولقد تأكدت هذه السلسة من الأعراض من الدراسات الأولية على الكاربامات الدوائية ، ومن الدراسات القليلة عن تسمم الحشرات والثدييات بالكاربامات السامة . وأظهرت الأخيرة تأثيرات مناهضة للإنزيمات تخالف مايحدث مع الإيزيرين الذى يثبط الكولين إستريز فقط ، بينما تكون الكاربامات السامة قادرة على تثبيط الإستريزات فى الحشرات ، سواء داخل أم خارج الجسم . ولقد كان يعتقد فى الخمسينات أن التسمم الحاد لايمكن حدوثه مع الكاربامات بنفس الدرجة التى تحدثها المبيدات الفوسفورية العضوية .

وحتى مع الكاربامات غير المتأينة لم يتأكد وجود علاقة عامة بين مناهضة الكولين إستريز ، والفعل الإبادى على الحشرات . فقد وجد العالم Casida وزملاؤه أن مركبات ، مثل P-nitrophenyl isopropylcarbamate ، مناهضات قوية للإنزيم ، ولكنها غير سامة للذباب المنزلى ، وعلى العكس من ذلك .. مركبات dimethylcarbamate fluoride ضعيفة التأثير على الكولين إستريز ، ولكنها شديدة السمية على الذباب المنزلى . وعدم الفعل الإبادى على الحشرات فى المركبات القوية التأثير على إنزيم الكولين إستريز يعزى إلى سرعة تمثيل وانهيار هذه المركبات داخل أجسام الحشرات . وعلى الجانب الآخر .. قد تحدث تقوية أو تمثيل تنشيطى للمناهضات الضعيفة للإنزيم محدثة سمية عالية على الحشرات . وهذا التناقض يلقى شكوكًا حول علاقة الموت بتثبيط إنزيم الكولين إستريز فى حالة مركبات الكاربامات . وفى النهاية اتفق على أن الكاربامات تقتل الحشرات والثدييات عن طريق تثبيط نشاط الكولين إستريز . وهناك تحفظ فى صورة تساؤل : « لماذا لاتحدث المناهضات القوية للكولين إستريز ، مثل : الكاربامات الدوائية ، أية تأثيرات قاتلة على الحشرات ؟» . والإجابة على ذلك تماثل مايحدث فى حالة المبيدات الفوسفورية العضوية المتأينة ، حيث إن الحشرات لاتستخدم الكولين إستريز فى الوصلات العضلية العصبية ، ولكن الكولين إستريز الهام والحيوى يكون مركزيًّا ومحميًا بنظام وحواجز تعوق نفاذ الجزيئات المتأينة . ومن الثابت أن جميع الكاربامات الدوائية تكون فى صورة متأينة أو قابلة للتأين ، ومن ثم يكون تأثيرها على الحشرات قليلًا . وليست هناك دلائل مؤكدة على إحداث الكاربامات لظاهرة التسمم العصبى المتأخر من خلال تحطيم أغلفة الميلين فى ظاهرة « demylination » .

ثانياً : تمثيل الكاربامات Metabolism

لقد ثبت أن لألبيومين سيرم دم الإنسان المنقى والمشحون كهربيًّا نشاطًا فى تحليل الكاربامات عند وجودها بأى معدل ، خاصة مركبات البارانيتروفينول الكارباماتية ، وكذلك الكارباريل . وهذا النشاط غير موجود فى حالة الإنزيمات المحللة ، مثل : كولين إستريز الدم ، والإليستريز ، والأريل إستريز ، والكيموتربسين . ومن المحتمل أنه يمكن إسراع درجة انهيار الكاربامات بواسطة البروتينات غير المتخصصة وهى غير إنزيمية . ومن أولى الدراسات عن تمثيل الكاربامات تلك التى أجريت عام ١٩٦١ على الحشرات مع مركب الكارباريل المشعع «كْ ١٤» . ولقد درس التمثيل فى الأنواع المختلفة ، وثبت حدوث مسارات تمثيل مختلفة فى كل منها . وعلى سبيل المثال .. وجد ناتج التمثيل الانهيارى ١ – نافثول فى الصرصور الألمانى فقط ، بالإضافة إلى خمس ممثلات أخرى . وعلى الجانب المقابل تكون ناتج واحد فى بقة حشيشة اللبن ، وثلاث ممثلات فى الذباب المنزلى . ولقد ثبت حدوث تفاعلات أخرى بخلاف انقسام الرابطة « ك – أ –ن » فى جزىء الكاربامات .

ولقد أمكن فصل سبعة ممثلات من جراء فعل ميكروسومات الكبد على جزىء الكارباريل أمكن تعريف أربعة منها ، كما اتضح أن الثلاثة القابلة للذوبان عبارة عن نواتج تحلل مائى ، أو

هيدروكسلة . ولم تكن هناك اختلافات كبيرة بين تمثيل الكارباريل فى أنواع الكائنات المختلفة (الفئران البيضاء الصغيرة – الأرانب – الجرذان) ، حيث تكونت نفس الممثلات فى جميع الأنواع بنفس الدرجة تقريبًا من حيث التكوين والهدم . واتضح من الدراسات المتقدمة أن المواد المثبطة للتمثيل الميكروسومى ذات تأثيرات واضحة على تمثيل الكاربامات بميكروسومات الكبد ، حيث قلل البيرونيل بيوتوكسيد من درجة انهيار الكارباريل من ٩١٪ إلى ٦٩٪ .

والتمثيل فى الحيوانات أكثر تعقيدًا ، فقد وجد ١٣ ناتجًا تمثيليًا فى بول الأرانب التى عوملت بالكارباريل ، وهى جميع الممثلات التى تكونت فى تحضيرات ميكروسومات الكبد ، بالإضافة إلى أربعة ممثلات جدد ، ومعظمهما لم يمكن تعريفه . ومن أهم نواتج تمثيل الكارباريل : مشتقات الجلوكورونويدات .

OC (o) NHCH$_3$

O- glucuronide

O - glucuronide

OC = NCH$_3$

ولقد أثبتت الدراسات أن إزالة مجموعة أ ك (أ) ن يد ك يدم بالتحلل المائى الإنزيمى والمعروفة بالـ decarbamylation تمثل القاسم المشترك فى تمثيل معظم الكاربامات التابعة لمجموعة الـ « ن – ميثايل » أو « دايمثايل » ، حيث ظهر حوالى ٦٠ – ٨٠٪ من الكمية التى عوملت على حيوان التجارب على صورة ناتج التمثيل ثانى أكسيد الكربون . ويوضح جدول (٥–٢) مآل بعض مركبات الكاربامات فى ذكور الفئران الكبيرة بعد ٤٩ ساعة من حقن المركبات فى الوريد .

وهذه الدراسات المتعلقة بمسارات التمثيل الهدمى تستهدف الإجابة عن التساؤلات : ماهى الممثلات التى ستتكون ؟ بأى تتابع فى سلسلة التفاعلات ستتكون ؟ وبأية سرعة يحدث تحول وتمثيل للمركب الأصلى إلى الممثلات ؟ . ولم ينجح العديد من الباحثين فى تعريف الممثلات التى تحصلوا عليها ، نظرًا لأن معظمها يتكون بكميات ضئيلة جدًا . ولاستكمال هذه الدراسات يجب فصل وتعريف الممثلات وتخليقها منفردة ، وإجراء التجارب التوكسيكولوجية ، وتلك الخاصة بالسلوك البيئى على كل منها .

وسنكتفى بهذا القدر نظرًا لتناول موضوع تمثيل المبيدات فى باب سابق .

جدودل (٥ – ٢) : تمثيل مركبات الكاربامات فى ذكور الفئران الكبيرة

المركبـــات	توزيع نواتج التمثيل فى الأجزاء المختلفة من الجسم				
	ك أ ٢	البول	البراز	الجسم	المجموع
* الميثايل كاربامات					
1-Naphthyl	٢٥	٦٥	٢	١٠	١٠١
2-Isopropoxyphenyl	٣١	٦١	١	٢	٩٥
3-Isopropylphenyl	٥٣	٤٥	٦	٤	١٠٧
3,5 diisopropylphenyl	٤٩	٣٧	٣	٩	٩٧
2-chloro-4,5-xylphenyl	٥٨	١٦	٢	٩	٨٥
4-Methylthio-3,5-xylenyl	٦٦	٢٢	٣	٩	١٠٠
4-Dimethylamino-3,5-sylenyl	٧٧	١٢	٣	١٢	١٠٣
4-Dimethylamino-3-cresyl	٦٧	٢٥	٤	٩	١٠٤
* الداى ميثايل كاربامات					
Isolan	٧٤	٢٥	٢	١٢	١١٢
Dimetilan	٤٩	٥٠	١	٩	١٠٨

ثالثاً : تنشيط الكاربامات **Synergism**

المقصود بظاهرة التنشيط كما سبق القول أنه عند خلط مركبين نحصل على كفاءة إبادية ضد الآفة المستهدفة تفوق المجموع الافتراضى لتأثير كل منهما عندما يستخدم منفردًا . ولقد تحصل الباحث Moorefield عام ١٩٥٨ على تأثير تنشيطى للعديد من مركبات الكاربامات ضد الذباب المنزلى بخلطها بمركبات معروف عنها تنشيط البيرمثرين ، مثل : البرونيل بيوتوكسيد ، والسيسوكسان ، والسلفوكسيد ، والـ ن – برويبل أيسوم ، وزيت السيسامين . وهذه المركبات أثبتت تأثيرًا تنشيطيًا على الدورسوفيلا كذلك ، ولكنها أحدثت تضادًا لسمية مركبى البيرولان والإيزيرين ضد آفة Daphnia magna . ولقد أمكن الحصول على منشطات حديثة للكاربامات تحدث تأثيرات معنوية عند خلطها بكميات صغيرة . وحدث التنشيط عند خلط مركبين من مجموعة الكاربامات ، مثل البيرولان مع الكارباريل ضد الذباب المنزلى والصرصور الألمانى ، وأطلق على هذه الظاهرة (analog-synergism) . وثبت كذلك أن بعض مركبات الثيوسيانات العضوية تعمل كمنشطات

للكاربامات .

وهناك أدلة غير مباشرة على أن المنشطات لاتساعد على نفاذية الكاربامات ، ومن ثم لايتوقف تأثيرها على مكان المعاملة . وعلى النقيض تمامًا . أثبت الدفراوى وهوسكنز أن السيساميكس يؤخر من نفاذية الكارباريل لداخل جسم حشرات الذبابة المنزلية بدرجة كبيرة ، ولم تحدث هذه الظاهرة مع الذباب المقاوم ؛ مما دعا للاعتقاد بأن المنشطات تعمل على إيقاف عملية انهيار الكاربامات .

الفصـــل الســـادس

البيرثريـــات المخلقـــة

أولاً : بعض الصفات الأساسية للبيرثرينات الطبيعية والمخلقة .

ثانياً : أهمية البيرثرينات المخلقة فى مكافحة الآفات .

ثالثاً : التطور التاريخى للبيرثرينات المصنعة .

رابعاً : تركيب البيرثرينات المخلقة .

خامساً : أساس تقيم كفاءة البيرثرينات المخلقة ومكونات الإسترات .

سادساً : التمثيل المقارن للبيرثرينات المخلقة الحديثة .

سابعاً : الإنهيار الضوئى للبيرثرينات المخلقة .

ثامناً : تقنيات التفاعلات الضوئية للبيرثرينات .

تاسعاً : موقف تداول المركبات بين الشركات .

الفصــل الســادس

البيرثرينـات المخلـقة

Synthetic pyrethroids

أولاً : بعض الصفات الأساسية للبيرثرينات الطبيعية والمخلقة

لقد استخدمت البيرثرينات الطبيعية على نطاق واسع فى مختلف بلدان العالم ، خاصة اليابان ، نظرًا لفعلها الإبادى العالى ضد الحشرات الضارة بصحة الإنسان وتأثيرها الصارع السريع ، بالإضافة إلى أمان استخدامها ، نظرًا لقلة سميتها على الإنسان وغيره من الثدييات . وعلى الجانب الآخر لم تحقق هذه المركبات نجاحًا ملحوظًا فى التطبيق الميدانى ، نظرًا لعدم ثباتها وتدهورها السريع ، ومن ثم تفقد فعاليتها عند تعرضها للضوء والحرارة ، علاوة على التكلفة العالية لاستخدامها بسبب غلو ثمن المواد الفعالة . وهناك جوانب أخرى حتمت على الباحثين فى مجال تخليق المبيدات البحث عن مركبات تمتاز بنفس الفعالية ، ولكنها ذات قدر كبير من الثبات البيئى ، حيث إن الاعتماد على النباتات كمصادر رئيسية أو وحيدة لما تحتويه من مركبات فعالة يمثل خطورة كبيرة ، لأن المبيدات من السلع الاستراتيجية التى تؤثر بصورة مباشرة على الأمن الغذائى ، وكذا صحة الإنسان والحيوان ، فالمحتوى الخاص بالمادة الفعالة من أصل نباتى لابد أن يتأثر بالعوامل المحيطة بالنباتات ، مثل : طبيعة وخصوبة التربة ، والتسميد ، وغيره من العمليات الزراعية ، وكذلك العوامل المناخية ، مثل : الحرارة ، والرطوبة وغيرها . ومما يؤكد ذلك أن مصادر البيرثرينات الطبيعية فى الوقت الحالى أصبحت قليلة للغاية ، كما أن أسعار المستخلصات المحتوية عليها مرتفعة للغاية ، ولاغرابة أن نجد بعض المستحضرات الخاصة بمكافحة الآفات المنزلية تحتوى عليها ، بالإضافة للبيرثيرنات المخلقة ، نظرًا لشدة تأثيرها الصارع السريع .

ولكى يسهل فهم طبيعة البيرثرينات المخلقة يجب التنويه إلى بعض الصفات الأساسية للبيرثرينات الطبيعية ، أو لكليهما معًا ، والتى تتمثل فى النقاط التالية :

١ - الجزىء يتكون من إستر (حامض عضوى مع كحول بينهما رابطة الإستر) ، ووجدت

- فى مستخلص زهور البيرثرم أربعة مركبات هى : البيرثرين (١) ، والبيرثرين (٢) ، والسنيرين (١) ، والسنيرين (٢) كما سيأتى ذكرها بعد ذلك ، وكلها تحتوى على الشق الحامضى لحامض الكريزانثيمم

٢ - جميع البيرثرينات والبيرثرويدات ذات تأثير صارع نسبى على الحشرات .

٣ - جميع البيرثرينات والبيرثرويدات قليلة الذوبان فى الماء ، كما فى المبيدات الكلورينية ، لذلك لايوجد بينها حتى الآن مركب يسلك سلوكًا جهازيًا .

٤ - جميع البيرثرينات والبيرثرويدات ذات كفاءة قاتلة عالية ضد الحشرات المستهدفة ، ولكنها قليلة السمية على الإنسان والحيوان ، بمعنى أن لها معامل أمان عاليًا جدًّا .

٥ - جميع هذه المركبات تؤثر على الجهاز العصبى المركزى (التأثير القاتل) والجهاز العصبى الطرفى (التأثير الصارع) . ولقد ثبتت علاقة التأثير السام بعملية تبادل الصوديوم والبوتاسيوم خلال الغلاف العصبى للحشرات أو حيوانات التجارب ، كما ثبتت علاقة السمية بالإنزيمات التى لها علاقة بإنتاج الطاقة ، مثل : الـ ATP-ase .

٦ - جميع هذه المركبات الطبيعية والمخلقة ذات سمية عالية على السمك .

٧ - جميع هذه المركبات سواء الطبيعية أم المخلقة تحدث هياجاً نسبيًا على الجلد ، ولكن هذا التأثير مؤقت .

٨ - جميع المركبات الطبيعية ومعظم المركبات المخلقة تتكون من مخاليط من عدة مشابهات ومشتقات تختلف تبعا لعدد ذرات الكربون غير المتماثلة الموجودة فى الجزىء ، وكذلك درجة عدم التشبع فى الجزىء .

ثانياً : أهمية البيرثرينات المخلقة فى مكافحة الآفات

من الأمور المسلم بها أنه لتحقيق برامج فعالة لمكافحة الآفات المختلفة التى تضر الإنسان والمحاصيل الزراعية والحيوانات المستأنسة لابد من الاستعانة بمبيدات كيميائية ذات صفات متميزة . ولقد تمثل ذلك فى مجموعة البيرثرينات المصنعة Synthetic pyethroids ، وهى ذات تركيبات معقدة إذا قورنت بالمجموعات الأخرى ، ولكنها شديدة الفعالية على العديد من الآفات ، مما يسمح باستخدامها بتركيزات صغيرة للغاية ، ولمرات محدودة ، مما يعطيها ميزة كبيرة عن غيرها من المبيدات ، بالرغم من غلو ثمنها ، خاصة إذا ما استبعد من الحسبان ثبات مخلفاتها فى البيئة . ونظرة سريعة لموقف المركبات الواسعة الاستخدام فى العالم فى مكافحة الآفات التى لها علاقة بصحة الإنسان ، وكذلك

الآفات الزراعية تؤكد حقيقة سيادة مجموعة البيرثرينات المصنعة فى هذا الخصوص . والوضع الحالى لتعدد الآفات الحشرية وغيرها ، والذى يتمثل فى النقص الرهيب ، بالمقارنة بما كان عليه الوضع فى السبعينيات يعطى مؤشرًا مؤكدًا للدور الفعال الذى أحدثته هذه المركبات . وهذا يدعو للحاجة لمعرفة أهم الاختلافات بين مركبات هذه المجموعة ومركبات المجموعات الأخرى .

ولقد أجريت العديد من الدراسات المقارنة بين مجموعة البيرثرينات المصنعة وغيرها من المجموعات الكيميائية فيما يتعلق بقطبية المركبات وقابليتها للذوبان فى الماء وفعلها الجهازى ، وهى من أهم الصفات التى تؤثر على سلوك ومصير المبيدات فى البيئة وتلوثها . وقد أظهرت الدراسات عدم قطبية البيرثرينات المصنعة ، وبالتالى عدم فعلها الجهازى ، كما فى حالة المبيدات الكلورينية العضوية ، كما تتميز بشدة فعاليتها على الحشرات ، وعدم تأثيرها السام على الثدييات ، حيث بلغ معامل الأمان ٤٥٠٠ مرة والجرعة النصفية السامة على الحشرات ٠,٤٥ ملليجرام/ كيلوجرام ، بينما وصلت ٢٠٠ ملليجرام/ كيلوجرام على الفئران .

ثالثاً : التطور التاريخى للبيرثرينات المصنعة

لايمكن الكلام عن تاريخ البيرثرينات الطبيعية والمصنعة فى القرن العشرين ، دون التطرق إلى التطور التاريخى للبيرثرينات . وفى عام ١٨٨٥ ، أى منذ حوالى ٩٠ عامًا ، أدخل نبات الكريزانثيمم **Chyrsanthemum cinerariaefolium** إلى اليابان ويوغسلافيا ، ومن ثم بدأت زراعة البيرثرم . وفى عام ١٩٣٠ ، وقبل الحرب العالمية الثانية ، أصبح البيرثرم واحدًا من أهم صادرات اليابان ، علاوة على الحرير ، وبلغ الإنتاج السنوى حوالى ١٣,٠٠٠ طن تمثل ٧٠٪ من الإنتاج العالمى ، وتم تصدير ثلثيهما إلى الولايات المتحدة الأمريكية . وفى عام ١٩٤٠ ، وبعد الحرب مباشرة ، نقص إنتاج البيرثرم بدرجة شديدة لاستغلال الأرض فى زراعة المحاصيل الغذائية . وتطور استخدام البيرثرم فى مكافحة البعوض بتصنيع اللفائف Coils واستخدامها على نطاق واسع فى اليابان والبلدان الاستوائية . ولما كان الطلب كبيرًا والإنتاج قليلًا ، بدأت الأبحاث فى معامل شركة Sumitomo اليابانية لتخليق البيرثرينات الطبيعية ، وقد كللت هذه الجهود بالنجاح ، وتم الإنتاج على المستوى التجارى للمركب allethrin الذى سوق تحت الاسم Pynamin عام ١٩٥٣ ولقد لاقى هذا المركب نجاحًا كبيرًا فى عمل لفائف مكافحة البعوض ، لأن معدل تبخره أحسن من المركب الطبيعى ، كما استخدم فى عمل المدخنات الكهربائية ، وذلك بتشبيع الورق ، واستخدام مصدر حرارى ، وهذا لايمكن عمله مع البيرثرم الطبيعى .

وفى عام ١٩٦٥ تمكنت نفس الشركة من إنتاج مركب الترامثرين أو النيوبنيامين Neo-pynamin ، وبعد ذلك تمكنت شركة Russel- Uclaf الفرنسية من تطوير عملية تحضير الـ Bio-allethrin ،

والـ S-Biol ، وهى مشابهات مركب الـ allethrin . وفى عام ١٩٦٥ اكتشف Dr-Elliot بمحطة أبحاث Rothamsted مركب الـ resmethrin ، والـ bioresmethrin والتى تصنع حاليًا بواسطة Russel-Uclaf و Penik و Sumitomo . وفى عام ١٩٦٨ اكتشفت شركة سوميتومو مركبى الـ d-phenothrin ، و phenothrin ، والتى أدت للكشف عن بيرثرينات ثابتة فى الضوء ، والتى استخدمت فى عمل الأيروسولات والمحاليل الزيتية كمواد قاتلة أو صارعة مع المنشطات أو بدونها ، ولكنها لم تصلح فى حماية النباتات من الحشرات لقلة ثباتها .

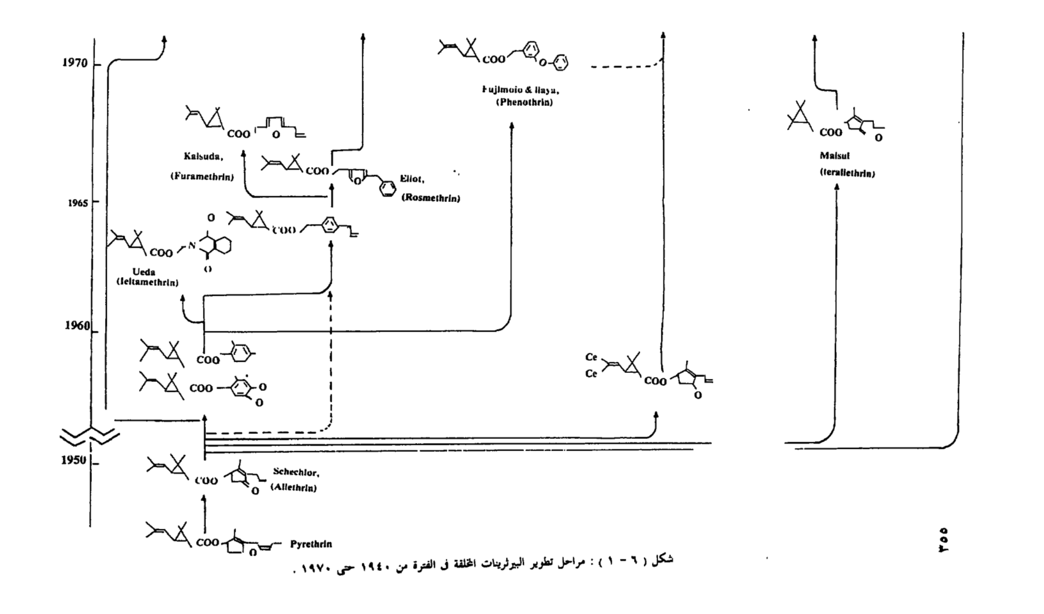
وفى بداية السبعينات بزغ فجر وجود البيرثرينات الصناعية الثابتة ضد التحلل الضوئى ، والتى تصلح فى مجال الزراعة . ولقد تمكن العلماء Czecho-Slovak و J.Farkas من اكتشاف الحامض dichlorovinyl crysanthemic وأطلق عليه حامض Farkas acid ، ثم اكتشفت الشركة اليابانية مركب السوميسيدين (Fenvalerate) والمحتوى على الكحول 3-phenoxy-cyano-benzyl ، والحامض -isopropyl-4-chlorophenyl acetic acid .

وبعد ذلك اكتشف المركب NRDC 149 (Cypermethrin) ، والمركب NRDC 161 (Decamethrin) . ويعتبر الربع الأخير من القرن العشرين عصر البيرثرينات . ومازالت الأبحاث مستمرة للحصول على مركبات جديدة تساهم فى زيادة الإنتاج الزراعى والحيوانى ، وتقضى على الآفات التى لها علاقة بصحة الإنسان وحيواناته كما يتضح فى أشكال ٦ــ١ ، ٦ــ٢ ، ٦ــ٣) .

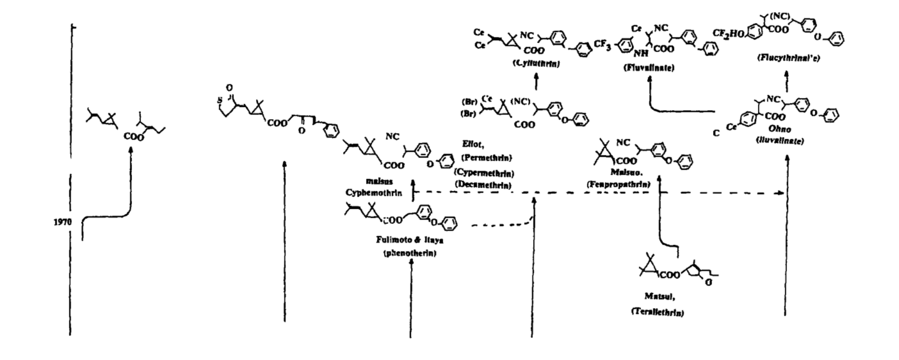
رابعاً : تركيب البيرثرينات المخلقة

والآن نتكلم عن تركيب البيرثرينات المخلقة ومشابهاتها الفراغية والضوئية ، حيث إن حامض الكريزانثيمم ومشتقاته لها مشابهان فراغيان هما : السيس Cis ، والترانس trans ينتجان من الترتيب الفراغى لمجاميع الأيزوبيوتينيل والكربوكسيل ، وكذلك المشابهات الضوئية (+) أو (−) التى تنتج من إعادة الترتيب المطلق R و S للمجاميع الإحلالية على ذرتى الكربون رقمى ١ ، ٣ فى حلقة السيكلوبروبان . وفى حالة حامض ٤ − كلوروفيتيل فاليرك (CL-Vacid) يكون له مشابهان ضوئيان (+) ، (−) ، أو (S) ، (R) ، كما فى حالة كحول ٣ − فينوكسى بنزيل (PBalc) . ونتيجة لوجود المشابهات الفراغية والضوئية لكل من الشق الحامضى والكحولى فى المركب الواحد نحصل على أعداد مختلفة من المشابهات ، وعلى سبيل المثال يكون للفينفاليرات أربعة مشابهات ضوئية : SS ، و SR ، و RS ، و RR .

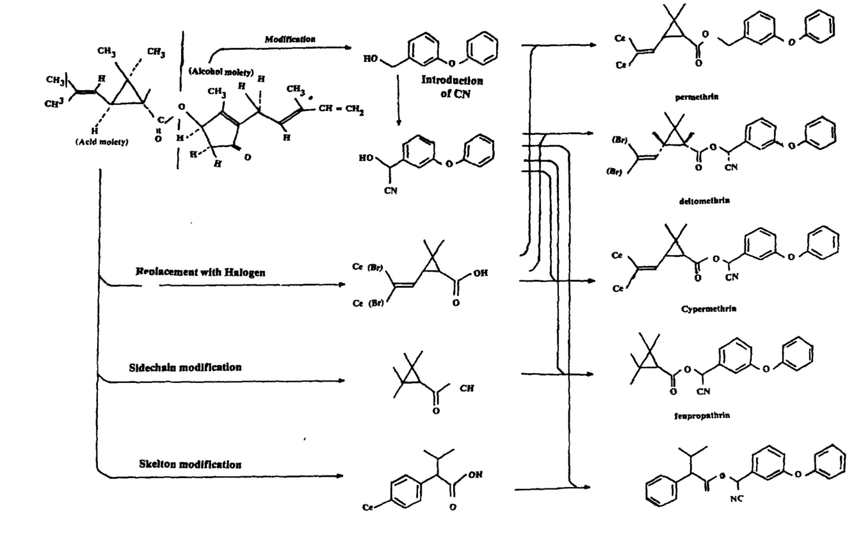
وشكل (٦ــ٤) : يوضح تركيب البيرثرينات الطبيعية الموجودة فى زهور نبات الكريزانثيمم ، وهى جميعًا تحتوى على الشق الحامضى الكريزانثيمويل ، ولكنها تختلف تبعًا للشق الكحولى .



شكل (٦ - ١) : مراحل تطوير البيرثرينات المخلقة في الفترة من ١٩٤٠ حتى ١٩٧٠ .



شكل (٦ - ٢) : مراحل تطوير البيرثريات المخلقة في الفترة من ١٩٧٠ حتى ١٩٨٠



(شكل ٦ –٣) : تخليق البيرثرينات المخلقة الحديثة من البيرثرين (I) .

الشق الحامضى ← [chemical structure] ← الشق الكحولى

Pyrethrin I — $CH = CH_2$

josmolin I — CH_2CH_3

Cinerin I — CH_3

الشق الحامضى ← [chemical structure] ← الشق الكحولى

Pyrethrin II — $CH = CH_2$

jasmolin II — CH_2CH_3

Cinerin II — CH_3

شكل (٦ - ٤) : تركيب البيرثرينات الطبيعية .

وجدول (٦ - ١) يوضح أهمية البيرثرينات المخلقة المحتوية على شق حامض الكريزانثيمم .

جدول (٦ - ١) : التركيب الكيميائى واستخدامات البيرثرينات المخلقة المحتوية على حامض الكريزانثيم .

الشركة المنتجة	الاستخدام	الخواص	الاسم والمكتشف	التركيب الكيماوى
سوميتومو روسيل أوكلاف	لفائف وحصائر البعوض مادة محدثة للصرع فى الرش داخل المبانى	عالى الثبات - متطاير سهل الحصول عليه بالمقارنة بالبيرثرينات الطبيعية	الليثرين Schechter et al (١٩٤٩)	
سوميتومو	مادة محدثة للصرع فى الزيت والأيروسول	أكثر كفاءة - مادة محدثة للصرع للذباب المنزلى بدرجة تفوق الليثرين	تترامثرين Kato et al. (١٩٦٤)	
س.ى بيك روسيل أوكلاف سوميتومو	مادة قاتلة فى مستحضرات الرش الزيتية والأيروسولات	كفاءته تماثل ١٥ ضعفًا مثل البيرثرينات الطبيعية على الذباب	ريسمثرين Elliot et al. (١٩٦٧)	
سوميتومو	حصائر البعوض	أكثر تطايرًا وإحداثًا للصرع عن البيرثرينات الطبيعية	فيورامثرين Katsuda et al. (١٩٦٨)	
سوميتومو	مادة قاتلة فى مستحضرات الرش الزيتية والأيروسولات	أكثر ثباتًا وأسهل فى الحصول عليه ، وهو مادة قاتلة ، بالمقارنة مع الريسمثرين	فينوثرين Itaya. et al (١٩٦٨)	
سوميتومو	مادة قاتلة فى مستحضرات الرش الزيتية والأيروسولات	كفاءته ٣ أضعاف الفعل القاتل لمركب الفينوثرين	سيفينوثرين Matsuo et al. (١٩٧١)	

وفيما يلى بعض تركيبات حامض الكريزانثيم :

1 ethano-chrysanthemic acid

2 "dienyl" acid

3 "kadethrin" acid

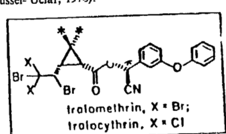
وفى الجانب المقابل يحتوى جدول (٦ــ٢) على بعض التركيبات المحتوية على شقوق حامضية بخلاف الكريزانثيمم .

جدول (٦ - ٢) : التركيب الكيميائى واستخدامات البيرثرينات المخلقة المحتوية على شقوق حامضية أخرى .

التركيب الكيماوى	الاسم والمكتشف	الخواص	الاستخدام	الشركة المنتجة
M-108	بريثرين (١٩٦٧)	مادة محدثة للصرع أكثر تطايرًا فى مكافحة البعوض ، بالمقارنة باللالثرين	لفائف وحصائر البعوض ويضاف كمادة محدثة للصرع فى مستحضرات الأيروسول	سوميتومو
S-3206	فينبروباثرين (١٩٧١)	أكثر ثباتًا من السيفنوثرين وهو مركب فعال ضد الأكاروسات	مبيد حشرى وأكاروسى فى مجال المحاصيل الزراعية	سوميتومو
Cl S-5602	فينفاليرات (١٩٧٤)	أكثر ثباتًا وكفاءة ضد الحشرات عن الفينبروباثرين	مبيد حشرى ضد آفات القطن والفواكه ، وكذلك الخضروات	سوميتومو
Cl Cl NRDC-143	بيرمثرين (١٩٧٤)	مبيد حشرى فعال ضد الحشرات المنزلية ، وكذلك الزراعية	مادة قاتلة للصراصير ، وكذلك حشرات الفواكه والخضراوات	سوميتومو شل
Cl Cl NRDC-149	سيبرمثرين (١٩٧٤)	مبيد حشرى فعال بدرجة تفوق البيرمثرين ضد الحشرات الزراعية ، علاوة على ثباته العالى	مبيد حشرى فعال ضد آفات القطن والفواكه والخضروات	شل
Br Br NRDC-161	ديكامثرين (١٩٧٤)	ثابت بدرجة تفوق عدة مرات مركبات ، خاصة الريكورد	مبيد حشرى ضد آفات القطن والفواكه والخضروات ، وكذلك الحشرات داخل المنازل	روسيل أوكلاف

وهذه إحدى التركيبات الجديدة فى معامل شركة روسيل أوكلاف بفرنسا .

(Ackermann et al., 1980; Roussel- Uclaf, 1978).

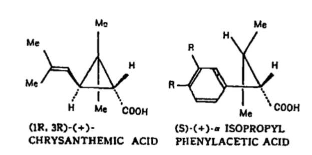


tralomethrin, X = Br;
tralocythrin, X = Cl

والشكل (٦ـ٥) يوضح المشتقات الفراغية لحامض الكريزانثيمم ..

شكل (٦ – ٥) : المشتقات الفراغية لحامض الكريزانثيم .

وهذه الصورة توضح التناسق الجزيئي ودوره في تكوين المشابهات في حامض الكرايزانثيمم ، وكذلك الفينايل أيزوفاليرك أسيد .



وجدول (٦ – ٣) يوضح الفعل البيولوجي والتأثيرات السامة للمشابهات الفراغية عند تواجدها منفردة أو مخلوطة لمركب الفينفاليرات ... ولقد فضل المؤلفان وضعه باللغة الإنجليزية كما هو ، حتى يسهل الفهم والمقارنة .

ويوضح جدول (٦ – ٤) أهم البيرثرينات المخلقة والمستخدمة ضد الآفات الزراعية في حقول القطن في مصر .

جدول (٦ - ٣) : الفعل البيولوجي والتأثيرات السامة للمشابهات الفراغية لمركب الفينفاليرات .

fenvalerate Aα

fenvalerate Aβ

isomer code	abs. configuration		biological activities		animal toxicities		physical properties
	acid	alcohol	insecticidal[1]	chlorotic[2]	mammal[3]	fish[4]	
Aα	S	S	4	nil	4	4	mp. 60°
Aβ	S	R	0.3	0.5	—	2~3	liquid
A	S	R, S	2	0.25	2~3	2~3	liquid
Bα	R	S	0.01>	0.25	—	0.01>	liquid
Bβ	R	R	0.01>	4	—	0.01>	mp. 60°
B	R	R, S	0.01>	2~3	0.01>	—	liquid
Y	Aα : Bβ=1 : 1		2	2	2~3	2	mp. 40°
fenvalerate	A : B =1 : 1		1	1	1	1	liquid

note: 1) relative potency against housefly or cabbage army worm
2) relative chlorotic efficacy to tomato or Chinese cabbage at 100~1,600 ppm
3) relative acute oral toxicity against mouse at LD_{50} value
4) relative acute toxicity against killiefish at TLM value

خامساً : أساس تقييم كفاءة البيرثرينات المخلقة ومكونات الإسترات

وتقيم كفاءة أى بيرثرويدز جديد على أساس نسبى ، بالمقارنة مع كفاءة المركب الطبيعى البيرثرين (I) ، والذى قدرت الجرعة النصفية له LD_{50} بمقدار ٠,٣٣ ميكروجرام/ أنثى الذباب المنزلى . ومن المعروف أن البيرثرين (II) ، الموجود مع الأول (I) دائمًا هما المكونان الرئيسان للبيرثرم الطبيعى . ويعتبر الأول مادة قاتلة ، والثانى يعتبر مادة مسببة للصرع Knock-down ، وكلها ذات تركيب حلقى لإسترات حامض الكريزانثيمم مع البروبان بها مجموعات ميثيل على ذرة الكربون الثانية ، وسلسلة جانبية غير مشبعة على ذرة الكربون الثالثة فى الوضع trans فى الإسترات الطبيعية ، بينما تكون فى الوضع cis مع المركبات المخلقة . والوضع النسبى فى الفراغ للمجاميع الإحلالية عند مركز حامض الكربوكسيليك C-I فى غاية الأهمية ، حيث إن المركبات ذات الوضع الفراغى المعاكس (S) تكون أقل فعالية . والحامض فى كل إستر يرتبط بكحول ثنائى تكون فيه مجموعة الأيدروكسيل (أيد) جزءًا من حلقة السيكلوبنتنولون كما فى البيرثرين II,I ، أو يرتبط من خلال ذرة الكربون الرباعية مع الحلقة العطرية . وهذا واضح فى تركيب البيرثرين II, I .

جدول (٦ - ٤) : أهم البيرثرينات المخلقة والمستخدمة ضد الآفات الزراعية فى حقول القطن فى مصر .

الاسم الشائع Common name	الاسم التجارى Trade name	الرقم الكودى Code No.	الشركة Company	الجرعة للفدان Dosage (per F)	المرحلة Stage
Fenvalerate	Sumicidin 20EC	—	SCC/KEZ	600cc (120 g)	R
	Fenval 20EC	—	Sereal	600cc (120 g)	3rd
Fenpropathrin	Meothrin 20EC	—	SCC/KEZ	750cc (150 g)	R
Esfenvalerate	Sumi-alpha 5EC	—	SCC	600cc (30 g)	R
Delthamethrin	Decis 2.5EC	RUP 962	R-U/KEZ	750cc (18.75 g)	R
	Decis 6EC	RUP 992	R-U	250cc (15 g)	
	Decis 2.5FL	RUP 987	R-U	750cc (18.75 g)	
	— 3FL	RUP 991	R-U	750cc (22.5 g)	
Cypermethrin	Cymbush 10EC	CCN 52	ICI	600cc (60 g)	
	Nurelloa 200E	NURIL	Dow	300cc (60 g)	
	Ripcord 30E	SH 147	Shell/KEZ	200cc (60 g)	R
	Sherpa 10E	SHIR5598	R-P	600cc (60 g)	
	Sher 30EC		R-P	200cc (60 g)	
	Polythrin 20EC		C-G	300cc (60 g)	R
Hi-Cis Cypermethrin	Fenom 20		C-G	200cc (40 g)	
Alphamethrin	Fastac 25SC		Shell	100cc (25 g)	
	— 10EC	SH 999	Shell/KEZ	250,300cc (25,30 g)	1st
	Bestox 15EC		FMC	165cc (24.75 g)	1st
	Pestox 20E		FMC	127cc	
Flucythrinate	Cybolt 5EC		ACC	750cc (37.5 g)	
Cyfuthrin	Baythroid 5SL SEC		Bayer/KEZ	750cc (37.5 g)	
Cis Cyfuthrin	— 2.5EC	FCR4545	Bayer	300,400cc (7.5,10 g)	1st
Cyhalothrin	Cipha 10EC	JF 289	ICI/KEZ	300cc (30 g)	R
Cis Cyhalothrin	Karte 2.5EC	pp 321	ICI/KEZ	750cc (18.75 g)	R
	Kendo 5EC		ICI/KEZ	350cc (18.75 g)	2nd
Telaromethrin	Scout 3.6EC	RUP 986	R-U	750cc (27 g)	
Biphenthrin	Talstar 10EC		FMC	300,400cc (30,40 g)	1st

ولقد اتفق العلماء على أن الشق الكحولى ، وكذا الحامضى يكونان ذوا تأثير فعال فقط عندما يرتبطان مع بعضهما ، ومن ثم تصبح رابطة الإستر فى غاية الأهمية ، كما أن وجود مجاميع الميثيل فى الوضع gem على حلقة السيكلوبروبان ضرورى لإحداث الأثر الفعال ، وبالتالى فإن تشبيع السلاسل الجانبية فى كل من الشق الكحولى والحامضى يحد من الفاعلية . أما عدم التشبع الدايينى Dienic فى السلسلة الكحولية الجانبية ، فهو غير ضرورى فى تحديد الفاعلية ، ومن هنا اتضحت أهمية سلسلة الكحولات ذات التركيب 3- phenoxy benzyl فى البيرثرينات الحديثة ، وبعد ذلك توالى الكشف عن بيرثرينات ذات سلاسل مفتوحة ، مثل السيكلوبروبان كربوكسيلات ، حيث ترتبط مجموعتا الميثايل الخاصة بالسيكلوبروبان على صورة أيزوبروبايل مع مركز غير مشبع على ذرة الكربون الخاصة بالحامض .

ومن المعروف أن البيرثرينات الطبيعية والمصنعة ذات جزئيات مرنة ، ومن ثم يتوقف تأثيرها الفعال على المجاميع الإحلالية الموجودة على المراكز الهامة ، لأن أى تغيير فيها يحدث خللًا فى سلوك المركب وتنسيق ذراته ، وبالتالى فعاليته . ولقد وجد أن أهم المراكز التى تحدد الفعل الإبادى على الحشرات هو ذرة الكربون غير المتماثلة chiral فى الشق الحامضى ، والتى ترتبط بها مجموعة الكربوكسيل ، كذلك تتوقف كفاءة إسترات السيكلوبروبان كربوكسيليك اسيد لأى إحلال على ذرة الكربون الثالثة فى السلسلة الجانبية . وهذا يوضح أن السلسلة الجانبية للحامض المرتبطة بذرة الكربون الثالثة لحلقة السيكلوبروبان هى المكان الذى يؤثر أى تغيير فيه بدرجة كبيرة على الفعل الإبادى على الحشرات ، ويؤثر ذلك أيضًا على الفعل الصارع . وقد سبق القول إن رابطة الإستر تمثل أهمية كبيرة فى تحديد كفاءة المركبات نتيجة لتغيير شكل الجزىء ، كما قلنا إن البعض من عدم التشبع فى السلسلة الجانبية للشق الكحولى مطلوب للحصول على بيرثرينات قوية ، ولكن أى تغيير – ولو طفيف – فى ذلك يقلل من الفاعلية ، كذلك فإن حدوث التشابه بالحرارة Thermal isomerization للبيرثرين (I) يغيره إلى مركب (trans-cis) قليل الفاعلية .

ويبرز الآن سؤال مثير لابد للأبحاث القادمة أن تحاول إلقاء الضوء عليه ، وهو هل يكون الجزىء المكتمل التكوين فعالًا عند اللحظة الأولى للتلامس ، أو يكون رابطة معقدة بسلسلة من الخطوات المتتابعة بعد الملامسة الأولى عند أحد المراكز النشطة ، وهو مايعرف بافتراض Zipper concept .

والجدول (٦ــ٥) يوضح العلاقة بين التركيب الكيميائى والفعالية لبعض مشتقات ٣ – فينوكسى بنزيل ألفا ألكيل فينيل أسيتات ضد الذبابة المنزلية .

ولقد أثبتت الأبحاث أن أهم المراكز الموجودة فى الجزىء ، والحساسة للأكسدة بفعل الضوء ، هى السلسلة الجانبية لحمض الكريزانثيمم . ولقد أدى ذلك إلى الكشف عن مركب resmethrin ، وهو شديد الثبات للتحلل الضوئى ، حيث تم إحلال حلقة عطرية محل الجزء الحساس للضوء فى السلسلة الجانبية غير المشبعة . كما ثبتت شدة حساسية مجموعة الـ Cis-pentadienyl الجانبية . ويجب أن

جدول (٦ – ٥) : العلاقة بين التركيب الكيميائى والفاعلية لبعض مشتقات ٣ – فينوكى بنزيل الفا الكيل أسيتات .

R_2 — R — CH. COOCH$_2$ — O —

المركب	مجموعة	مجموعة	الفعالية النسبية بالمقارنة بالبيرثرين
١	راثيانول	٤ – ميثايل	١٤٨
٢	إيثان	٤ – بروم	١٥٨
٣	أيزوبروبيل	أيدروجين	٨٦
٤	أيزوبروبيل	٤ – كلور	٣٧٥
٥	أيزوبروبيل	٣ : ٤ داى كلورو	٢٥٠
٦	أيزوبروبيل	٤ – ميثوكسى	٤٧٨
٧	أيزوبروبيل	٤,٣ كيد٢ < أ أ	٦٥٣
٨	أيزوبروبيل	٣,٢ – داى ميثيل	أكبر من ١٠
٩	أيزوبروبيل	٤ – ك أأ (كيد٣)٢	٣٨
١٠	أيزوبروبيل	٤ – ترابيوتيل	أكبر من ١٠
١١	أيزوبروبيل	٦,٤,٢ – (كيد٣)٢	أكبر من ١٠
١٢		٤ – ميثوكسى	٣١٤
١٣		٤,٣ كيد٢ > أ أ	٥٣٦
١٤	فينوثرين		٨١٨
١٥	بيوثرين		١٠٠ (أساس حساب الفعالية النسبية)

تحقق البيرثرينات الحديثة فعالية عالية ضد الحشرات عند مقارنتها بالمبيدات التابعة للمجموعات الأخرى ، علاوة على قلة سميتها على الثدييات ، وكذا درجة ثباتها المحدود فى التربة ، بالإضافة إلى درجة عالية من الثبات عند التطبيق الحقلى بما يكفى لمكافحة الآفات فى الحقل . ومن هنا لابد من التركيز على دراسة العلاقة بين التركيب الكيميائى وكل هذه العوامل .

والجدول (٦ – ٦) يوضح الفعالية النسبية للبيرثرينات الحديثة ضد الحشرات .

سادساً : التمثيل المقارن للبيرثرينات المخلقة الحديثة Comparative metabolism

كما سبق القول .. تلعب البيرثرينات الطبيعية وبعض المركبات المخلقة المحتوية على الشقوق الكحولية والحامضية غير الثابتة دورًا مهمًا فى مكافحة الآفات الحشرية التى لها علاقة بصحة الإنسان ، وحيواناته المستأنسة ، والمواد المخزونة ، وكذلك المحاصيل الحقلية . ولقد اتسع مجال استخدام البيرثرويدز كثيرًا باكتشاف الشقوق الحامضية والكحولية ، والتى أضفت صفة الثبات على

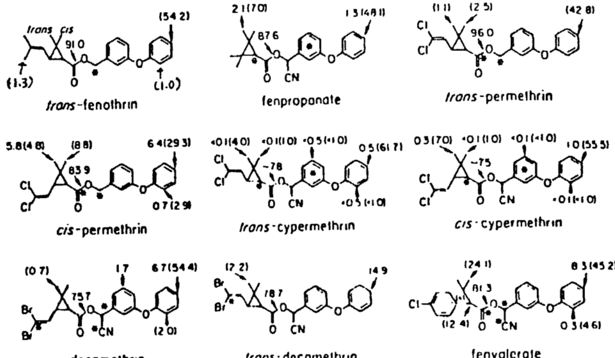
جدول (٦ - ٦) : الفعالية النسبية للبيرثرينات ضد الحشرات .

الاسم الشائع للمركب	الفعالية النسبية للبيرثرينات الحديثة ضد الحشرات		
	دودة الدخان القارضة	الفراشة ذات الظهر الماسى	الذباب المنزلى
فينفاليرات	٢٤٠	٤٩٠	٩١٠
فينبروباثرين	٤٠٠	٣٠٠	٥٥٠
بيرمثرين	١٠٠	٥٩٠	١٤٨٠
سيبرمثرين	٤٠٠	٥٩٠	٥٠٠٠
فينوثرين	٤٠	٥٠	٧٥٠
سيفنوثرين	١٦٠	٢٤٠	١٧٧٠
بيرثرين	—	—	—
ميثوميل	١٠٠	١٠	—
داى كلورفوس	١٦	—	—
ساليثيون	—	١٠٠	—

الإسترات ، ومن ثم زادت من كفاءتها الإبادية ضد الآفات المستهدفة ، كما زاد ثباتها فى الهواء والضوء . وسنتناول فى هذه المناقشة تمثيل الإسترات المشتقة من كحولات ٣ - فينوكسى بنزيل ، والألفا سيانو - ٣ - فينوكسى بنزيل .

وتشير المعلومات المتاحة إلى أن المرحلة الأولى من التمثيل تحدث فقدًا فى سمية المركب ، ويحدث التمثيل بفعل عمليات التحلل المائى والأكسدة . وهذه التفاعلات ذات أهمية كبيرة فى تحديد السمية الاختيارية وسلوك نواتج التمثيل من حيث الثبات داخل الجسم أو التخلص منها مع نواتج الإخراج المختلفة . والتمثيل النسبى فى الفئران لتسعة مركبات بيرثرويدية عوملت عن طريق الفم ، وموضحة فى الشكل رقم (٦ - ٦) . وأوضحت الدراسة أن جزءًا من مركب البيرثرويدز يخرج مع البراز فى صورته الأصلية دون تمثيل ، بينما تظهر ممثلات إسترات هيدروكسيلية بكميات كبيرة مع مركبات السيس بيرمثرين ، ومشابهات الديكامثرين ، والفينفاليرات . ويحدث انقسام فى الإستر ، ولكن بدرجات متفاوتة كثيرًا بين مشابهات الترانس والسيس مع موكب البيرثرين ، ولم يحدث ذلك مع

إسترات الألفا سيانو . ومن أكثر التفاعلات شيوعًا التحلل المائى (ايد) فى الموضع (٤) فى الشق الكحولى . وتحدث أكسدة مجاميع الميثايل بدرجة كبيرة فى مركبات الفينبروبانات ، والفينفاليرات ، ومشابهات السيس للبيرمثرين ، والسيبرمثرين ، والفينوثرين .



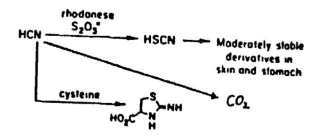
شكل (٦ – ٦) : أماكن مهاجمة البيرثرينات التسعة محل الدراسة داخل جسم ذكور الفئران عن طريق الفم .

ويتم إخراج نواتج تكسير الشق الحامضى على صورتها الأساسية ، أو مرتبطة مع الأحماض الأمينية جلوكورنويد والجلايسين . أما نواتج تكسير الشق الكحولى ، فيتم تحويلها إلى حامض الفينوكسى بنزويك الذى يخرج من الجسم على هذه الصورة ، أو مرتبطًا مع الجلايسين ، وكذلك تتحول إلى أحماض الهيدروكسى فينوكسى بنزويك التى تخرج من الجسم دون ارتباط على صورة جلوكورنويدز وكبريتات .

ويحدث انفراد لمجموعة السيانو على صورة (يد ك ن) عند التحلل المائى لكحول الألفا سيانو فينوكسى بنزيل أو مشتقاته الأيدروكسيلية . ومن حسن الحظ أنه يحدث لها مرحلة تمثيل أخرى ؛ مما يؤدى إلى تحويل يد ك ن إلى آثار من حمض ٢ – ايمينوثيازوليدين – ٤ – كربوكسيليك وكميات أكبر من ثانى أكسيد الكربون ، وكميات كبيرة من الثيوسيانات ، كما فى شكل رقم (٦–٧) .

وتشير العلامة * إلى مكان التعليم بالإشعاع ، حتى يمكن معرفة مسار المركب داخل جسم ذكور الفئران . وقدرت نواتج التمثيل فى المواد الإخراجية بعد يوم من معاملة الفينبروبانات ومشابهات

البيرمثرين ، وبعد يومين فى حالة مركب الفينفاليرات ، وثلاثة أيام من معاملة ترانس فينوثرين ومشابهات البيرمثرين ، وثمانية أيام بعد الدلتامثرين . وتمثل الأرقام الصحيحة النسبة المئوية لإسترات الهيدروكسى ، بالمقارنة بمحتوى الكربون المعلم فى المركب وبين الأقواس نواتج التحلل المائى ، مع تحديد لإماكن حدوث الهيدروكسلة . ويمثل انقسام الإستر النسبة القصوى ، وتم حسابها على أساس الفرق بين الجرعة المستخدمة والإسترات التى تم الكشف عنها فى البراز . وبالنسبة لمركب الفينوبروبانات تمثل نواتج الشق الحامضى تلك التى وجدت فى البول فقط .



شكل (٦ - ٧) : مآل حامض الايدروسيانيك المنفرد من البيرثرينات المخلقة .

والجدول (٦ــ٧) : يوضح توزيع ونصف فترة حياة ومخلفات الفينفاليرات فى أنسجة ذكور الفئران بعد سبعة أيام من المعاملة بمعدل ٢,١ ملليجرام/كجم ، وللفئران الصغيرة بمعدل ٨,٤ ملليجرام/كجم مع التغذية المستمرة على غذاء معامل بـ ٥٠٠ جزء فى المليون بالفينفاليرات غير المشعع .

يتضح من هذا الجدول أن الكمية العظمى من مبيد الفينفاليرات يتم التخلص منها عن طريق البول والبراز . وثبت كذلك وجود آثار بسيطة فى الدم والدهون والشعر والجلد ، ولكنها غير ذات قيمة ، نظرًا لضآلتها واحتمالات تمثيلها مرة أخرى .

ومن دراسة تمثيل مركب السيبرمثرين والديكامثرين اتضحت أهمية نوع الكائن الحى فى تحديد اتجاه ونسب مكونات التمثيل ، خاصة العلاقة بين الإسترات التى تطرد خارج الجسم ، وتلك النواتج الأيدروكسيلية للبيرثرينات المخلقة . كما ثبت وجود اختلافات كبيرة بين أنواع الكائنات الحية فى نوعية الأحماض الأمينية التى تدخل فى تفاعلات الارتباط مع نواتج تمثيل حمض الكربوكسيليك ، ومثال ذلك : وجود كميات كبيرة من الفينوكسى بنزيل ثورين فى بول الفئران ، بينما وجد مركب الفينوكسى بنزويل جلوتامات فى بول الأبقار ، ولم يوجد هذان المركبان فى الأنواع الأخرى . وتمثل تفاعلات الارتباط بالكبريتات أهمية كبيرة فى تخليص جسم الفئران الكبيرة والصغيرة والدجاج من نواتج التمثيل السامة للبيرثرويدز .

وتقوم ميكروسومات كبد الفأر بالتحليل المائى لمشابهات الترانس الخاصة بمركبات البيرثرويدز بدرجة أكبر من مشابهات السيس لنفس المركبات ، بينما لم تختلف معدلات الأكسدة كثيرًا بين هذين

جدول (٦ - ٧) : توزيع نصف فترة حياة ومخلفات الفينفاليرات فى أنسجة ذكور الفئران .

أماكن التوزيع		الفأر الكبير		الفأر الصغير	
		التغذية لمدة أسبوعين		التغذية لمدة أسبوعين	
		بدون	معامل	بدون	معامل
الكربون المشعع الكلى	ت١/٢ يوم	٣,٣	٠,٨	١,٠	٠,٧
	ت١/٥ يوم	٧,٠	٦,١	٢,٨	١,٣
البول	ك١٤ (٪)	٢١,١	٤٨,٩	٥٠,٢	٦١,٩
البراز	ك١٤ (٪)	٣٩,٢	٣٠,٨	٣٦,٤	٣١,٥
الهواء (الزفير)	ك١٤ (٪)	٣,١	١,٨	٢,٩	١,٧
الكمية الكلية	ك١٤ (٪)	٦٣,٤	٨١,٥	٨٩,٥	٩٥,١
المخلفات فى الأنسجة		ميكروجرام فينفاليرات/جم وزن النسيج الطرى			
الدم		٠,٥٤	٠,٣٨	٠,١٣	٠,٠٥
الدهون		٠,٣٣	٠,٤٦	٠,٥٧	٠,٨٢
الشعر		٨,٣١	٠,٦٩	٥,٨٩	٢,٣٤
الجلد		١,٩٠	٠,٥٣	٠,٣٢	٠,١١
محتويات المعدة		٩,٣٧	٢,٣١	٠,٦٩	٠,٢٧

المشابهين . ويؤدى وجود مجموعة السيانو إلى تقليل عملية تمثيل البيرثرويدز ، خاصة مع التركيزات العالية من وسيط التفاعل (١٠٠ مول) . ولقد ثبت أن مركبى الفينبروبانات والفينفاليرات يحدث لهما تمثيل بإنزيمات الأكسدة عند هذا التركيز بدرجة تفوق مايحدث بالإنزيمات المحللة Esterases .

ولقد ثبت من دراسة السمية الخاصة بنواتج البيرثرويدز على الفئران أن معظم الممثلات ذات سمية منخفضة ، فيما عدا السيانيد ، والفينوكسى بنزويل سيانيد . وهذا الأخير ترجع خطورته لسرعة انفراد السيانيد منه . ولم تظهر سمية على الحيوانات من جراء معاملتها بمركبات الألفاسيانو بيرثرويدز ، حيث لم يتأكد وجود علاقة بينهما وبين انفراد السيانيد ، حيث اقتصرت الأعراض على التسمم العصبى وليس التنفسى ، ومن ثم يحدث تحول أو هدم سريع للسيانيد ، وتتحول إلى ثيوسيانات ، كما فى الجدول (٦-٨) .

جدول (٦ -٨) : نواتج تمثيل مركبات البيرثريودز .

Pyrethroid Compound	Mg/kg	Metabolites or degradation products Compound	Mg/kg
[1R,trans]Fenothrin	>1500	[1R,trans]CA	98
[1R,cis]Fenothrin	>1500	[1R,cis]CA	600
[1RS,trans]Permethrin	>1000	[1R,trans]DichloroCA	210
[1RS,cis]Permethrin	1000	[1R,cis]DichloroCA	370
[1RS,trans]Cypermethrin	> 500	[1R,cis]DibromoCA	525
[1RS,cis]Cypermethrin	28	α-Isopropyl-4-chloro-phenylacetic acid	>500
Decamethrin	10	Phenoxybenzyl alcohol	575
[αRS]Fenpropanate	15	Phenoxybenzaldehyde	>500
[(±)αRS]Fenvalerate	> 500	Phenoxybenzoic acid	350
		Phenoxybenzoyl cyanide	22
		KCN	6

CA = حامض الكريزانثيمم ومشتقاته .

والجدول (٦-٩) يوضح اختلاف نوعية الأحماض الأمينية التى ترتبط مع نواتج تمثيل البيرثرويدز باختلاف نوع الحيوان المعامل .

جدول (٦ - ٩) : الأحماض الأمينية التى ترتبط مع نواتج تمثيل البيرثريودز فى الحيوانات المختلفة .

Pyrethroid	Species	Amino acids for conjugation of: Acid moiety	PBacid
trans-Fenothrin	Rat		gly
[αRS]Fenpropanate	Rat	none	gly
Permethrin isomers	Rat	none	gly
"	Cow	glut(trans)	glut, gly
"	Hen	taurine	none
"	Fly	gly, glut	glut, gly
"	Looper	serine, gly	gly
Cypermethrin is...	Mouse	taurine	taurine
Decamethrin	Rat	gly	gly
"	Mouse	gly	taurine, gly
[(+)αRS]Fenvalerate	Rat	none	gly

— المركبات الموجودة تحتها خط تنتج بمعدل حوالى ١٠٪ وبها مشابه واحد على الأول

— Gly = جلايسين   Glut = جلوتاميك آسيد .

ومن المعروف أن البيرثرويدز الجديدة ذات كفاءة عالية ضد الآفات الحشرية ، ولها درجة عالية من الثبات . ولقد تأتى ذلك عن طريق إحلال المجموعات الحساسة للانهيار الضوئى بأخرى تضفى صفة الثبات على الجزىء . وإذا أخذ فى الاعتبار أن عامل الأمان فى هذه المركبات يرجع فى المقام الأول لسرعة تحللها وقلة ثباتها ، ومن ثم فإن المركبات الثابتة يخشى من ثباتها العالى فى الثدييات ، وبذلك تسبب مشكلة كملوثات للبيئة . ولتحقيق التوازن يستلزم الأمر حماية مركب البيرثرويدز من العوامل غير الحيوية ، ومن عمليات التمثيل داخل الحشرات ، بينما تجب المحافظة على سرعة تمثيله داخل الثدييات ، وفى أنظمة البيئة المختلفة .

والشكل (٦ــ٨) يوضح كيفية وأماكن تعليم مواضع مختلفة فى جزىء الفينفاليرات بالكربون المشع (ك ١٤) ، وتتبع مسارها داخل أجسام الحيوانات المعاملة ، بما يسهل من معرفة نواتج تمثيل ومسار المركب .

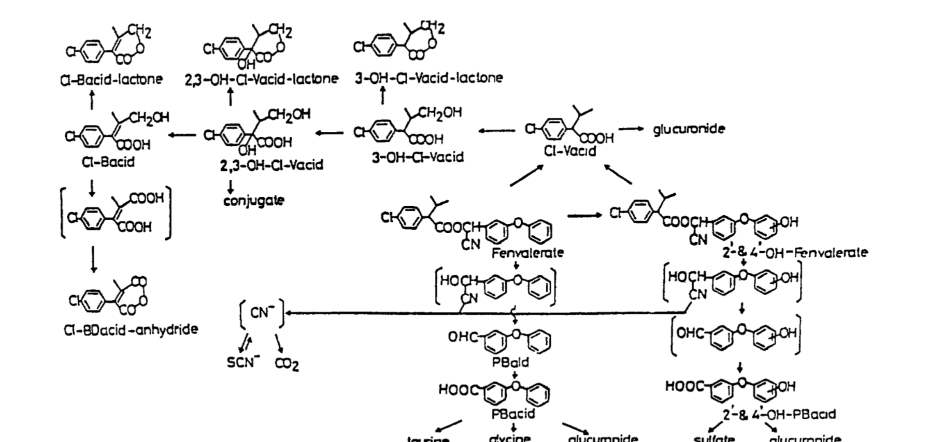
(a) Chlorophenyl ring label. (b) Co lablel,
(c) CN label. (d) ca label. (e) benrzyl reing label

شكل (٦ – ٨) : أماكن التشعيع فى جزىء الفينفاليرات .

ولقد اتضح أنه بمعاملة الفأر بجرعة واحدة من مبيد الفينفاليرات الذى تم تعليمه بالكربون المشع عند مواضع فى الشق الحامضى والكحولى ، وكذلك مجموعة السيانيد . وكانت الجرعات المستخدمة تتراوح من ٤,٢ إلى ٣٠ ملليجم/كجم ، اتضح أن الكربون المشع للشقين الحامضى والكحولى تم إخراجه تمامًا من جسم الفئران الكبيرة والصغيرة ، بينما كانت مخلفاتهم فى الأنسجة قليلة للغاية . ومن جهة أخرى .. فإن الكربون المشع الخاص بمجموعة السيانيد تم إخراجه ببطء ، بينما وجدت كميات كبيرة فى الشعر والجلد ومحتويات المعدة . ولم تكن هناك اختلافات كبيرة بين كميات المخلفات التى خرجت من الجسم ، وكذلك نصف فترة الحياة البيولوجية والمخلفات التى ظلت فى الأنسجة بين المشابهات المختبرة ، وكذلك بين الذكور والإناث .

وتحدث عمليات التمثيل للفينفاليرات ومشابهاته عن طريق الأكسدة فى المواضع ٤,٢ لحلقة الفينوكسى الخاصة بالكحول ولأماكن الكربون (٣) والكربون (٢) الخاصة بالشق الحامضى ، وكذلك كسر لرابطة الإستر وتحويل مجموعة السيانيد إلى ثيوسيانات ، وثانى أكسيد الكربون ، وارتباط الأحماض الكربوكسيلية والفينولات الناتجة مع حامض الجلوكورونيك ، والكبريتيك ، أو الأحماض الأمينية الأخرى .

ولقد أدت المسبقة بأسبوعين بجرعة مقدارها ٥٠٠ جزء فى المليون فينفاليرات غير مشعع إلى إزالة كاملة للكربون المشع من جسم الحيوان ، كما كانت كمية المخلفات فى الأنسجة منخفضة ، بالمقارنة بتلك الحيوانات التى لم تتعرض للمعاملة المسبقة . وبالرغم من عدم وجود اختلافات معنوية فى طبيعة وكمية نواتج التمثيل بين جنسى الحيوانات ، إلا أنه سجلت بعض الاختلافات الواضحة ،



شكل (٦ – ٩) : مسار تمثيل الفينفاليرات في الفئران الكبيرة والصغيرة .

وعلى سبيل المثال : حدث ارتباط للـ ٣ فينوكسى بنزويك آسيد مع التورين فى الفئران الكبيرة ، بينما لم يحدث ذلك فى الفئران الصغيرة .

والشكل (٦ــ٩) يوضح مسار تمثيل الفينفاليرات فى الفئران الكبيرة والصغيرة .

ولقد درس مآل تمثيل الفينفاليرات وأحد مشابهاته (S) فى نباتات الفول تحت ظروف المعمل عن طريق معاملة سطح الورقة بالمركب بمعدل ١٠ ميكروجرام لكل ورقة . وقد اختفى كلا المركبين بنفس النظام ، حيث تراوحت نصف فترة الحياة بين ١٤ يومًا على أوراق الفول .

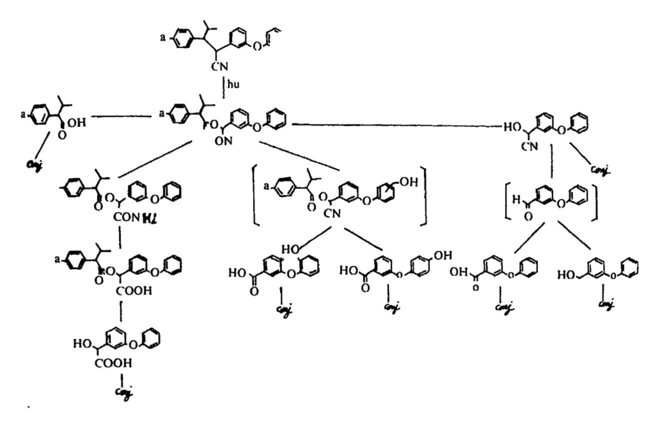
ولقد ثبت كذلك أن كميات قليلة جدًا من الكربون المشع لجزىء الفينفاليرات ينتقل بعيدًا عن مكان المعاملة ، كما يتضح من الشكل (٦ــ١٠) .



شكل (٦ - ١٠) : انتقال مبيد الفينفاليرات المشع من مكان المعاملة فى الأوراق النباتية .

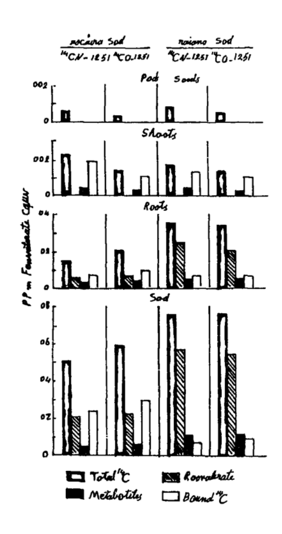
ويحدث فى النباتات فقد لمجموعات الكربوكسيل من جزىء الفينفاليرات ، وكسر لرابطة الإستر ، وتحلل مائى لمجموعة السيانيد ، وتحولها إلى كأ ن يد ٢ ومجموعة الكربوكسيل ك أأيد ، وكذلك تحدث هيدروكسلة فى المواضع ٤,٢ للفينوكسى ، ويتحول الشق الكحولى إلى ٣ فينوكسى بنزيل كحولى ، وكذلك حامض ٣ فينوكسى بنزويك ، وبعد ذلك يحدث ارتباط لأحماض الكربوكسيل الناتجة والكحولات مع السكريات .

والشكل (٦ــ١١) يوضح مسار تمثيل الفينفاليرات فى نباتات الفول .



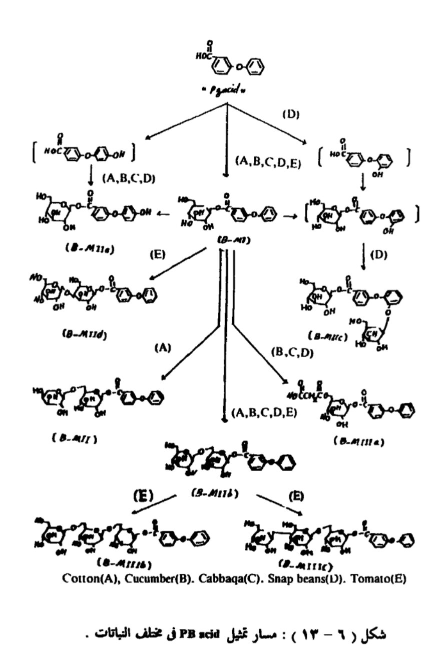
شكل (٦ – ١١) : مسار تمثيل الفينفاليرات فى نباتات الفول .

وعند زراعة بادرات الفول لمدة ٣٠ يومًا فى أرض طينية خفيفة وأخرى رملية سبق معاملتها بالفينفاليرات بتركيز ٠,١ جزء فى المليون وجدت كميات كبيرة من الكربون المشع المعلم مع المبيد فى الجذور ، بينما وجدت كميات صغيرة فى السيقان والبراعم والبذور .. ولم يتم الكشف عن المركب الأصلى فى السيقان .



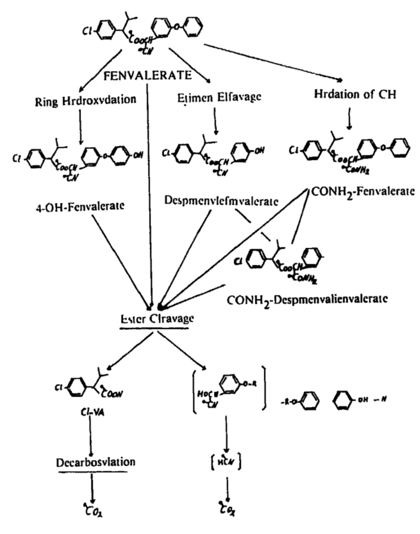
شكل (٦ – ١٢) : انتقال وتوزيع الكربون المشعع فى نباتات الفول بعد ٣٠ يوم من الشغل فى الأرض المعاملة بالفينفاليراث المشعع عند مجموعة السيانيد بمعدل جزء واحد فى المليون .

والشكل (٦ــ١٣) يوضح مسارات تمثيل PB acid فى مختلف النباتات .



Cotton(A), Cucumber(B). Cabbaqa(C). Snap beans(D). Tomato(E)

شكل (٦ – ١٣) : مسار تمثيل PB acid في مختلف النباتات .



شكل (٦ - ١٤) : مسار الفينفاليرات فى الأراضى .

والجدول (٦ - ١٠) يوضح تحرك الفينفاليراث المشعع فى أنواع مختلفة من الأراضى .

ولقد اتضح من دراسة تمثيل مركب البيرمثرين فى التربة أن مشابه الترانس يتحلل بسرعة عن المشابه سيس ، وتحدث لكلا المشابهين تفاعلات التحلل المائى والأكسدة ، ويتوالى حدوث التمثيل للشقوق الحامضية والكحولية ، وينتج ثانى أكسيد الكربون . وبالنسبة لمركب الفينبروبانات فى الأراضى يحدث له تحلل مائى عند رابطة الإستر ومجموعة السيانو . والأخيرة تنتج مشتقات أميدية ، ومشتقات حامض الكربوكسيليك . وعندما عوملت التربة بمركب الفينفاليرات بمعدل جزء واحد فى المليون على درجة ٢٥ + ٢°م فى الظلام تحت الظروف الهوائية ، فإن المركب ينهار تدريجيًا . وقدرت نصف فترة الحياة بـ ١٥ يومًا إلى ٣ أشهر مع المركب الأصلى ومشابهه . وكان معدل الانهيار بطيئًا تحت الظروف اللاهوائية . ويحدث الانهيار بصعوبة فى الأرض المعقمة ، كما يحدث الانهيار فى التربة بعد تفاعلات ، منها : انقسام رابطة الإستر ، وانقسام الدايفينيل إيثير ، وحدوث هيدروكسلة وهدرجة لمجموعة السيانيد ، وتحولها إلى كأ ن يد٢ . ونواتج التمثيل من هذه التفاعلات ليست لها صفة الثبات فى التربة ، حيث تنهار بعد ذلك وتتحول إلى ثانى أكسيد الكربون . ويحدث انهيار سريع للفينفاليرات فى مزارع بكتريا التربة والفطريات ، وينتج نفس الممثلات التى حدثت فى الأراضى المكشوفة تحت الظروف الهوائية .

جدول (٦ - ١٠) : تحرك الفينفاليرات فى الأراضى .

منطقة التحليل	كمية الكربون المشعع من الفينفاليرت (٪)							
	بدون تحضين				٣٠ يومًا من التحضين			
	تربة (١)	تربة (٢)	تربة (٣)	تربة (٤)	تربة (١)	تربة (٢)	تربة (٣)	تربة (٤)
	السيانيد				السيانيد			
التربة المعاملة	٩٤,١	٩٣,١	٩٦,٢	٨٢,٦	٥٢,٧	٦٤,٨	٧٠,١	٥٦,٨
صفر - ٥ سم	٠,٣	٠,٢	٠,٣	٢,٧	—	١,٧	٠,٢	٠,٧
٥ - ١٠ سم	—	—	—	١,٦	—	١,١	—	٠,٧
١٠ - ١٥ سم	—	—	—	١,٤	—	٠,٧	—	٠,٦
١٥ - ٢٠ سم	—	—	—	١,٦	—	٠,٣	—	٠,٥
المترشح	—	—	٠,٥	٠,٦	—	٠,٤	٠,٦	١,٢
الكمية الكلية	٩٤,٤	٩٣,٣	٩٦,٩	٩٠,٥	٥٢,٧	٦٩,٠	٧٠,٠٩	٦٠,٥

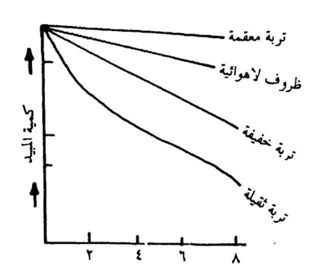
ومن الصعب غسل الفينفاليرات من التربة بالماء ، حيث يمكن تحريكه لمسافة بسيطة فى الأرض الرملية بخلاف ناتج تمثيل واحد أمكن غسله ، وهو ٣ (٤ - كلوروفينيل) أيزوفاليرك آسيد .

والشكل (٦ـ١٥) يوضح انهيار الفينفاليرات المشعع فى مجموعة السيانيد فى نوعين من الأراضى تحت ظروف الرى العادية .

سابعاً : الانهيار الضوئى للبيرثرينات المخلقة Photodegradaticn

(أ) الانهيار فى حالة الفيلم الرقيق Thin Film

ثبت من الدراسات التى أجريت على مختلف البيرثرينات حدوث انهيار فقد بالتطاير . أما التحول ، فيختلف مساره تبعًا للشق الكحولى . وتراوحت فترة التعريض للضوء ، والتى تسبب فقدًا بنسبة ٩٠٪ من الكمية الأصلية من ٠,٢ إلى ١٦ ساعة حسب نوع المركب. ، وهذا يشير إلى



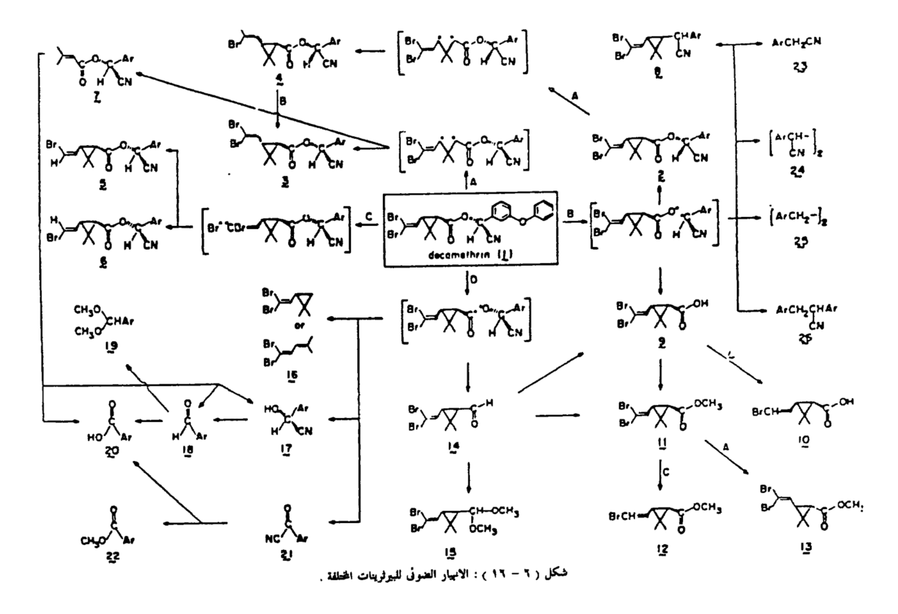
شكل (٦ - ١٥) : إنهيار الفينفاليرات فى الأراضى .

السرعة الشديدة للانهيار ، بينما يتمثل الانهيار الضوئى للشق الحامضى فى أكسدة مجموعة الميثايل للمشابه الترانس ، منتجًا مشتقات كحولية وألدهيدية ، وأخرى خاصة بحامض الكربوكسيليك ، وكذلك أكسدة الرابطة الزوجية للأيزوبيوتينيل ، وتحولها إلى مشتقات كيتونية ، علاوة على كسر هذه الرابطة الزوجية ، منتجًا إسترات الترانس حامض الكربونيك شكل (٦ــ١٦) .

ولقد قورن معدل الانهيار الضوئى للبيرثرين بالمقارنة مع الريسمثرين والبيوريسمثرين . وقد حدث تحت الظروف الداخلية ٥٠٪ فقد للبيرثرينات المحتوية على كحول ٥ - بنزيل - ٣ - فيوريل ميثايل خلال ٤ - ٦ ساعات ، بينما ظل البيرمثرين ثابتًا لمدة ٣ أسابيع . وفى ضوء الشمس خارج المبانى ظل البيوريسمثرين ثابتًا لمدة ١ - ٢ ساعة ، بالمقارنة بأربعة أيام فى حالة البيرمثرين . ومن هذا استنتج أن ثبات البيرمثرين يعادل من ١ - ١٠٠ ضعف ، مثل ثبات البيرثرينات الأخرى محل الدراسة .

(ب) الانهيار الضوئى فى الماء Photodegradaticn

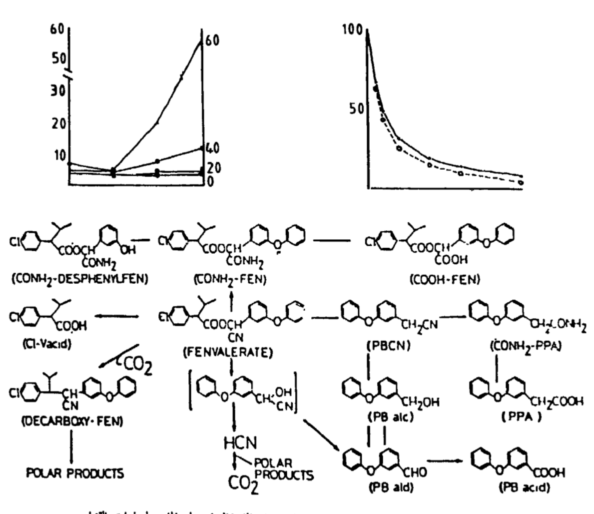
فى بعض الأحيان أمكن الكشف عن البيرثرينات المخلقة التى تستخدم فى مكافحة الآفات الزراعية فى البيئات المائية ، كالأنهار ، والبحار ، والبحيرات ، وهذا يتأتى من تساقطها مباشرة بعد الانتشار خلال التطبيق ، أو يحدث غسيل للجزيئات التى تبخرت فى الهواء بواسطة ماء المطر . وعندما تصل البيرثرينات إلى الماء ، فإنها تختفى بسرعة بالتفاعلات الضوئية فى ضوء الشمس ، وكذلك عن طريق التحلل المائى والتمثيل بفعل الكائنات الدقيقة أو الادمصاص على حبيبات التربة أو المواد المعلقة فى الماء ، ومن ثم تمثل عمليات الانهيار الضوئى فى الماء مفتاح تخليص البيئات المائية من هذه المركبات ، مما شجع على دراستها بعناية كبيرة .



شكل (٦ – ١٦) : الانهيار الضوئي للبيرثرينات المختلفة .

ولقد اتضح من التجارب المعملية فقد ٢٥٪ من مركب الريسمثرين فى الماء عند تعرضه للإشعاع لمدة ٦٠ دقيقة ، بينما لم يفقد سوى ١٠٪ فى الظلام ، ونتج عن التكسير مركبات التراس أيبوكسى ريسمثرين .

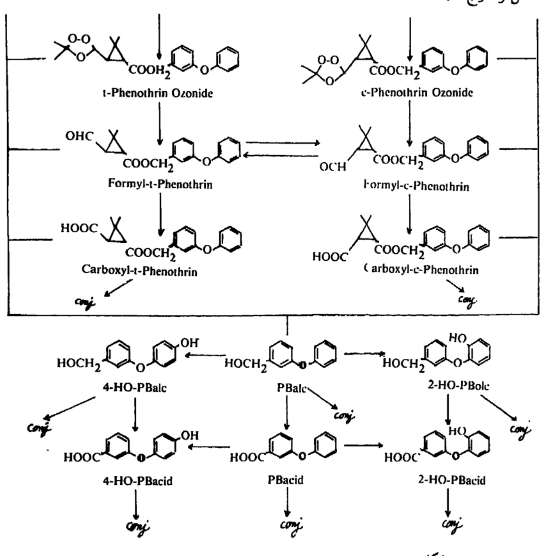
أما الدراسة المقارنة للانهيار الضوئى لبعض البيرثرينات فى المحاليل المائية ، فقد أسفرت عن التتابع التالى : د لتامثرين سيبرمثرين بيرمثرين فينفاليرات . ولقد تراوحت نصف فترة حياة الفينفاليرات من ٤ أيام فى الصيف إلى ١٣ - ١٥ يومًا فى الشتاء ، تبعًا لاختلاف شدة الضوء فى الفصلين . ولم تنشط التفاعلات الضوئية لهذا المركب فى المحاليل فى وجود الأسيتون أو المواد الموجودة طبيعيًا فى مياه النهر أو البحر . ويختلف معدل التحلل الضوئى على الأعماق المختلفة كما فى الشكل (٦-١٧) .



شكل (٦ - ١٧) : بعض العوامل المؤثرة على انهيار الفينفاليرات فى الماء ومسارات التمثيل .

Degadation on plant Surfaces (جـ) الانهيار على السطوح النباتية

يدخل هذا السلوك ضمن تفاعلات التمثيل ، ويسبق التفاعل الضوئى التمثيل لأى مركب بيرثرويد ، ففى مركب الفينوثرين المشعع (ك ١٤) يحدث له تحلل أوزونى ozonolysis عند الرابطة الزوجية للأيزوبيوتينيل بفعل الهواء وضوء الشمس . وتكون طول فترة حياة المركب الأوزونى الناتج قصيرة جدًا ، حيث تتحلل بسرعة وتعطى مشتقات الفورميل والكربوكسى فينوثرين ، والتى يحدث لها تمثيل بالتحلل المائى لرابطة الإستر والهيدروكسلة فى المواضع ٤،٢ على الشق الفينوكسى ، وكذلك أكسدة كحولات البنزيل إلى أحماض البنزويك .. والشكل (٦ــ١٨) يوضح مسار تمثيل الفينوثرين داخل وخارج النباتات .



شكل (٦ – ١٨) : مسار تمثيل الفينوثرين داخل وخارج النباتات .

ولقد اتضح من الدراسات المقارنة لثبات البيرثرينات المخلقة شدة ثبات الفينفاليرات ، بالمقارنة بالبيرمثرين ، والسيبرمثرين ، والدلتامثرين ، وذلك يرجع إلى قلة تطاير الفينفاليرات من على أسطح الأوراق النباتية المعاملة ، كما أنه يقاوم التحلل الضوئى بدرجة تفوق المركبات الأخرى . ويظل معظم الفينفاليرات على الصورة الأصلية بدون التحول إلى المشابهات ، كما فى البيرمثرين ، والسيبرمثرين . وهذا يرجع إلى عدم وجود الذرات الحساسة للضوء فى حالة حلقة البروبان الحلقية .

(د) الانهيار على سطح التربة **Degradation on Soil**

من المؤكد حدوث تساقط لجزيئات محلول الرش المحتوى على أحد البيرثرينات المخلقة على سطح التربة خلال التطبيق ، وكذلك بعد تساقط المطر بما يحمله من ذرات الغبار العالق عليها المبيد ، وفى معظم الحالات تدمص هذه المركبات على سطح التربة ، ومن ثم تصبح ذات حساسية عالية للانهيار الضوئى وفى متناوله . ويتوقف معدل الانهيار الضوئى على عوامل متعددة ، منها نوع التربة ، كما كان مشتق كأ ن يد ٢ – فينفاليرات هو الشائع (٣٠٪) ، وهو ينتج من هدرجة مجموعة السيانيد وتحولها إلى كأ ن يد ٢ بمساعدة ضوء الشمس . وهذا يختلف تمامًا عما يحدث من انهيار ضوئى فى الماء ، حيث كان ديكربوكسى فينفاليرات (٢٠٪) ، والمشتق المعروف PB acid (٤٣٪) ، والـ CL-Vacid (٥٨٪) من أكثر المركبات تكوينًا فى هذا الوسط . ويزداد معدل ارتباط البيرثرينات بزيادة محتوى التربة من المواد العضوية .

ثامنا : تقنيات التفاعلات الضوئية للبيرثرينات

Mechanisms of photodegradation

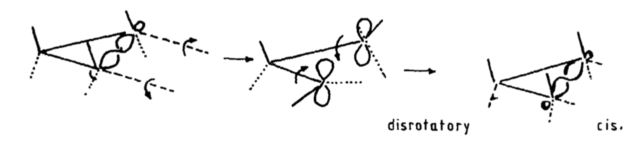
(أ) تكوين مشابهات السيس والترانس **Cis- trans isomerization**

وهذه من التفاعلات الأساسية لحلقة البروبان . وينشط هذا التفاعل بوجود الأيزوبيوتيروفينون ، بينما يثبط بمادة البيريرلين ، وكذلك ٣,١ – سيكلو هكسادايين . ويزداد معدل التفاعل الضوئى فى الماء ، ثم الإيثانول ، ثم الميثانول . ويحدث فتح لحلقة البروبان فيما يعرف بالـ Disrotatory ، وتعطى المشابهات سيس وترانس إذا حدث دمج للإلكترونات (أ) فى Disrotatory ، أو Conrotatory على التوالى . وتحدث هجرة لأحد الإلكترونات فى المكون الوسيط إلى أكسجين الكربونيل ؛ مما يعطى الألفا – لاكتون بعد التكوين الحلقى Cyclization . وفى بعض الأحيان ينتج الوسيط مشتقات الفينيل بالانشطار . (شكل (٦ – ١٩) .

(ب) Epimerization at the benzyl carbon تكوين المشابهات .

(جـ) فقد الكربوكسيل الخاص برابطة الإستر .

(د) فقد الكربنة الخاصة برابطة الإستر .



conrotatory trans.

شكل (٦ - ١٩) : تكوين المشابهات لمركب الفينفاليرات وتكوين الحلقة .

(هـ) فقد الهالوجينات بالاختزال .

(و) هناك تفاعلات أخرى ، مثل الأكسدة ، وتكوين المشتقات الأوزونية .

ولقد درست التأثيرات السامة لنواتج الانهيار الضوئى لمركب الفينفاليرات عن طريق حقن الفئران البيضاء . واتضح من النتائج أن مركبين فقط من تلك التى نتجت من الانهيار الضوئى ذات سمية تفوق المركب الأصلى ، وهما : البنزويل سيانيد ، والبنزيل سيانيد . ولم تظهر جميع المركبات الناتجة مقدرة على إحداث الطفرات ، كما فى الجدول (٦ـــ١١) .

تاسعاً : موقف تداول المركبات بين الشركات Licence situation

تقوم شركة Sumitomo بإنتاج مركب السوميسيدين (Fenvalerate) . وهذا المركب خاص بها فقط . ولقد أعطت حق التصريح بتداول المركب لشركة Shell Chemical داخل الولايات المتحدة الأمريكية ، ولشركة Chemical Shell International لبقية الدول الأمريكية ، ماعدا البرازيل والأرجنتين . وللشركة الأم حق تسويق المركب فى العديد من الدول ، خاصة جنوب شرق آسيا ، وغيرها من الأسواق العالمية . أما فيما يتعلق بمركبات NRDC ، وهى تعنى National Research and development Cor-Poration ، أى المنظمة التى تعطى حق تسويق البيرثرينات التابعة لها للشركات المختلفة . وكان التصريح الأول ممنوحًا للشركات : Sumitomo, Mitchell Cotts, S.B. Penick welcome Foundation, FMC, Roussel uclaf

ولقد قامت شركة ICI الأمريكية بشراء هذا الترخيص من شركة B.Penick ، ثم أعطت الشركتان الأولى والثانية هذا الترخيص لـ ICI وشل ، وفيما يلى المناطق المرخص فيها لكل شركة بتداول

جدول (٦ - ١١) : مقدرة نواتج الانهيار الضوئى للفينفاليرات على احداث الطفرات .

المركب	الجرعة النصفية القاتلة للفئران	التأثير الطفرى
Fenvalerate	أكثر من ٥٠٠	سالب
decarboxy- Fenvalerate	أكثر من ٥٠٠	سالب
P Benzyol cyanide	٢٢	سالب
P Bacid	أكثر من ٥٠٠	
P Balc	أكثر من ٥٠٠	
P Bald	أكثر من ٥٠٠	
P Benzyl cyanide	١٠٥	
d- Vacid	أكثر من ٥٠٠	

مركبات الـ NRDC :

ICI	كل العالم ماعدا اليابان
Shell	كل العالم ماعدا أمريكا واليابان
Roussel Uclaf	أمريكا اللاتينية - دول السوق الأوربية (٦ دول) - الدول الأفريقية (ماعدا الناطقة بالإنجليزية) - آسيا (ماعدا اليابان) - أستراليا - نيوزيلندا - شرق أوروبا .
FMC	شمال ووسط وجنوب أمريكا
Sumitomo	اليابان

جدول (٦ - ١٢) يوضح إحصائية عن حجم السوق الخاص بالبيرثرينات المخلقة ، بالمقارنة مع المجموعات الأخرى (عن Wood Machenzie & Co. ١٩٨٣ ، ١٩٨٤ ، ١٩٨٥) .

جدول (٦ – ١٢) : إحصائية عن حجم السوق الخاص بالبيرثرينات المخلقة بالمقارنة مع المجموعات الأخرى .

مجموعات المبيدات	١٩٨٢		١٩٨٣		١٩٨٤	
	مليون دولار	٪	مليون دولار	٪	مليون دولار	٪
البيرثرينات المخلقة	٥٠٠	١١,٥	٦٨٠	١٥,٦	٩٠٠	٢٠,٥
الفوسفورية العضوية	١٦٥٠	٣٧,٩	١٦٤٠	٣٧,٦	١٦٥٠	٣٧,٥
الكلورينية العضوية	٦٥٠	١٤,٩	٥٦٠	١٢,٨	٤٧٥	١٠,٨
الكاربامات	١١٥٠	٢٦,٤	١١٠٠	٢٥,٢	٩٥٠	٢١,٦
المركبات الأخرى	٤٠٠	٩,٣	٣٨٠	٨,٨	٤٢٥	٩,٦
الحجم الكلى للسوق	٤٣٥٠	١٠٠,٠	٤٣٦٠	١٠٠,٠	٤٤٠٠	١٠٠,٠

ومن هذا يتضح تعاظم الدور الذى تلعبه البيرثرينات المخلقة فى مجال مكافحة الآفات ، حيث تأتى فى المرتبة الثانية بعد المبيدات الفوسفورية العضوية .

والجدول (٦ – ١٣) : يوضح حجم السوق الخاص بأهم البيرثرينات المخلقة (بالطن) .

جدول (٦ – ١٣) : حجم السوق الخاص بأهم البيرثرينات المخلقة (بالطن) .

البيرثرينات المخلقة	١٩٨٢	١٩٨٣	١٩٨٤
فينفاليرات (سوميسيدين)	٨٨٩	١٢٦٠	١٦٧٠
دلتامثرين (ديسيز)	١١٥	٢١٠	٢٧٨
سيبرمثرين (سيمبوش)	٣٤٠	٥٢٨	٦٩٨
بيرمثرين (أمبوش)	٦٥٠	٦٠٠	٧٩٣
مركبات أخرى (بيرثرينات)	٢٨	٦٣	٨٤
الحجم الكلى للسوق	٢٠٢٢	٢٦٦١	٣٥٢٣

من هذا يتضح أن مبيد الفينفاليرات من أكثر البيرثرينات المخلقة استخدامًا و مكافحه الإفاف سد ١٩٨٢ وحتى ١٩٨٤ . ويعتقد أن كمياته بدأت فى التناقص الآن نتيجة لنقص الكمـة التى تستخدمها الصين فى مكافحة آفات القطن ، ويلى ذلك مركب البيرميثرين ، والسيرمـين و كلما أقلها مركب الدلتامثرين .

جدول (٦ـــ١٤) يوضح التوزيع الجغرافى لاستخدام البيرثرينات المخلقة فى مكافحة الآنات ر مرّ Wood Machenzie & Co. ١٩٨٣ ، ١٩٨٤ ومارس ١٩٨٥) .

جدول (٦ - ١٤) : التوزيع الجغرافى لاستخدام البيرثرينات المخلقة فى مكافحد الآفات

المنطقـة	١٩٨٢		١٩٨٣		١٩٨٤	
	مليون دولار	٪	مليون دولار	٪	مليون دولار	٪
أمريكا الشمالية	١٤٠	٢٨	١٢٥	١٨,٤	١٥٠	١٦,٧
أمريكا الوسطى	٣٠	٦	٥٠	٧,٤	٦٠	١,٠
أمريكا الجنوبية	٦٠	١٢	٦٥	٩,٦	٨٠	٨,٩
عرب أوروبا	٥٥	١١	٧٥	١١,٠	٨٠	٨,٩
شرق أوروبا	٣٥	٧	٦٠	٨,٨	١٢٥	١٣,٩
أفريقيا	٧٥	١٥	٧٥	١١,٠	٧٨	٨,٧
الشرق الأوسط	٢٥	٥	٣٠	٤,٤	٣٥	٣,٩
الشرق الأقصى	٧٠	١٤	١٩٠	٢٧,٩	٢٨٠	٣١,١
أستراليا	١٠	٢٠	١٠	١,٥	١٢	١,٣
الكمية الكلية	٥٠٠	١٠٠	٦٨٠	١٠٠	٩٠٠	١٠٠

من هذا يتضح أن منطقة الشرق الأقصى من أكثر البلدان استخداماً للبيرثرينات المخلقة فى مكافحة الآفات الحشرية ، تليها دول أمريكا الشمالية ، ثم شرق أوروبا ، بينما لا تزيد معدلات استهلاك هذه المركبات فى منطقة الشرق الأوسط عن ٥٠٪ . ويلاحظ كذلك إنه - كاتجاه عام - يزداد معدل استهلاك البيرثرينات عاماً بعد آخر . وتتساوى دول أمريكا الجنوبية وغرب أوروبا وأفريقيا فى معدلات الاستهلاك .

القســم الـرابــع

سمية المبيدات على الحشرات والإنسان

الفصل الأول : أهم العوائق التى تعترض دخول المبيدات داخل جسم الحشرات .
الفصل الثانى : بعض المعلومات الأساسية المتعلقة بسمية المبيدات على الحشرات والثدييات .
الفصل الثالث : فارماكولوجيا الأعصاب فى الحشرات .
الفصل الرابع : طرق التأثير والسمية النوعية للمبيدات .
الفصل الخامس : التأثير السمى العصبى المتأخر لبعض المبيدات الفوسفورية العضوية
الفصل السادس : التأثيرات الطفرية لمبيدات الآفات .
الفصل السابع : الاحتياطات الوقائية من خطر التسمم بالمبيدات .
الفصل الثامن : تمثيل مبيدات الآفات .

الفصـــل الأول

أهم العوائق التي تعترض دخول المبيدات داخل جسم الحشرات

أولاً : نبذة تاريخية ، وأهم المجموعات الرئيسية .
ثانياً : حساسية الحشرات لدخول السموم .

الفصـــل الأول

أهم العوائق التى تعترض دخول المبيدات داخل جسم الحشرات

أولاً : نبذة تاريخية ، وأهم المجموعات الرئيسية

History and General Grouping

فى سبيل محافظة الإنسان على بيئته قام باستنباط العديد من الكيميائيات المفيدة خاصة المبيدات الحشرية التى ظهرت فى التطبيق لمكافحة الآفات الضارة باستخدام المواد الموجودة فعلاً ، مثل : المركبات الزرنيخية ، والزيوت البترولية ، والمركبات النباتية (نيكوتين — بيرثرين — روتينون) . ومن أول المركبات العضوية المصنعة التى استخدمت بدرجة كبيرة نسبيًا مركبات الداى نيترو ، والثيوسيانات . ومن أول الاكتشافات التخليقية مركب الـد.د.ت عام ١٨٧٤ فى سويسرا . ولم تعرف صفاته الإبادية إلا عام ١٩٣٩ . ولقد أحدث هذا الكشف ثورة فى مجال الآفات ، وتلا ذلك الكشف — وبسرعة عن المبيدات الحشرية الأيدروكربونية ، مثل : الـ BHC ، والتوكسافين ، والكلوردين ، والألدرين ، والديلدرين . وفى ألمانيا الغربية قام العالم جرهارد شرادر — وهو أحد العلماء البارزين فى الكيمياء — باكتشاف أساس المبيدات الحشرية الفوسفورية التى حققت الرقم القياسى فى العدد والاستخدام فى مجال مكافحة الآفات . ومن أشهر المركبات : الباراثيون ، والسيستوكس ، والملاثيون ، والـ EPN ، والديازينون ، والـ DDVP وغيرها . وتلى ذلك الكشف عن مجموعة الكاربامات ، وهى مشتقات للسم الألكيلودى المشهور بالاسم الفيزوستجمين ، أو الايزيرين الذى تم الكشف عنه بواسطة شركة جيجى عام ١٩٤٧ . ولقد اكتشفت البيرثرينات المصنعة فى اليابان منذ ١٩٤٩ ، حيث خلق المركب الليثرين ، وتوالى الكشف عن العديد من المركبات حتى الآن .

وجدول (١ – ١) يوضح أهم مجموعات المبيدات الحشرية والأكاروسية ..

ويرى العالم اليابانى Fumio Matsumura فى كتابه بعنوان «Toxicology of insecticides» الذى ظهرت الطبعة الأولى منه عام ١٩٧٥ أن هذا التقسيم يختلف عن التقسيمات الأخرى المعروفة للعلماء Kenage ١٩٦٣ ، و Thomson ١٩٦٤ ، و Brown ١٩٥١ ، و Metcalf ١٩٥٥ وغيرهم الذين قسموا المبيدات

جدول (١ - ١) : أهم مجموعات المبيدات الحشرية والأكاروسية .

المبيدات العضوية المخلقة	**مجموعة الأيدروكربونات الكلورينية**	**مشتقات الـ د. د. ت ــ سادس كلورو البنزين ــ المبيدات الكلورينية الحلقية (الدرين ــ ديلدرين)**
	مجموعة الكاربامات	النافثيل ــ الفينيل ــ الحلقية غير المتماثلة ــ الأوكسيمات
	مجموعة البيرثرينات المصنعة	الفينفاليرات ــ السيبرمثرين ــ الدلتامثرين
	مجموعة الثيوسيانات	
	مجموعة النيتروفينولات	
	مجموعة الفلور العضوية	الفلورأسيتات
	مجموعة السلفونات ــ السلفيد ــ السلفون	
	مجموعة مواد التدخين	بروميد الميثايل
المبيدات غير العضوية المخلقة	مجموعة الزرنيخ. مجموعة الفلور مجموعة الزئبق	
المبيدات العضوية الطبيعية	المركبات ذات الأصل النباتى	النيكوتينيودز ــ البيرثرويدز ــ الروتينيودز
	المركبات الميكروبية	التوكسينات المضادات الحيوية

إلى مجموعات على أساس التركيب الكيميائى واسـ...ر ـيث إنه من وجهة نظر التطبيق يجب أن يدخل تحت نطاق المبيدات الحشرية والمنشطات ، والمعقمات الكيميائية ، والهرمونات ، والمواد الطاردة والجاذبة . وسيرد ذكر ذلك بالتفصيل فيما بعد . والتقسيم الشائع الآن مبنى على أساس كيفية إحداث التأثير السام «Mode of action» . ومن أكثر الأوصاف التى يستخدمها البيولوجيون فى وصف المبيدات الحشرية أو تصنيفها ما يلى :(١) المبيدات ذات التأثير بالملامسة Contact، وعادة تسبقها كلمة ذات التأثير الباقى «Residual» فى حالة استخدامها على الأسطح أو الحوائط التى تمشى عليها الحشرات(٢) ، المبيدات المعدية «Stomach» ، حيث تموت الحشرات بعد تناولها للأوراق النباتية المعاملة بها(٣) ، والمبيدات الجهازية «Systemic» التى تنفذ داخل الأنسجة النباتية ، وتسرى فى العصارة ، وتقتل الحشرات ذات أجزاء الفم الثاقب الماص التى تتغذى على الأجزاء التى عوملت ، أو غيرها من الأجزاء التى لم تعامل مباشرة ، ولكن وصل إليها المبيد بالسريان فى العصارة .

وفى نفس الاتجاه يفرق المشتغلون بالكيمياء الحيوية بين أنواع مختلفة من الخلل فى النظام الحيوى للحشرات التى عوملت بالمبيدات ، والتى أدت إلى ظهور أعراض التسمم المختلفة ، فبعض المركبات تمنع حدوث البناء الضوئى فى النباتات ، والبعض الآخر يثبط الإنزيمات الخاصة بالفسفرة التأكسدية ، أو الإنزيمات التى تحلل الأسيتايل كولين . وليست هناك حدود فاصلة محددة بين هذه التقسيمات ، فبين التأثير الملامس والجهازى تناسق فى المفهوم ، ومع هذا يشير الاصطلاح « جهازى » إلى سلوك المركب فى أنسجة النبات أو الحيوان العائل ، بينما يشير « الملامس » إلى طريقة دخول المبيد فى جسم الآفة الحشرية .

ومن هنا ظهرت مجموعة من المركبات ذات المقدرة العالية على الانتشار «Diffusion» . والاختلاف هنا ليس فى كيفية التأثير على الموضع المتخصص فى الحشرة ، ولكن فى وسيلة الانتقال من مكان المعاملة حتى الهدف . وتوصف هذه المبيدات بأنها ذات فعل بخارى «Vapour action» وهذا الوصف مضلل ، لأن التأثير لا يحدث من وجود المبيد على الحالة الغازية ، ولكن المركب يصل من مكان المعاملة حتى الهدف فى حالة أبخرة . ولا يوجد مبيد يمكن أن يطلق عليه معدى أو ملامس إجبارى ، لأن المبيد الحشرى قد يصل للأنسجة الحساسة والحيوية عن طريق جدار الجسم ، أو الرسغ ، أو القناة الهضمية ، أو على صورة أبخرة خلال القصبة الهوائية . وأى هذه الطرق يلعب دوراً أكثر أهمية يتوقف على الظروف السائدة ، مثل : مكان وجود وسلوك الآفة ، ومكان وجود العائل ، وطريقة المعاملة .

ومن أكثر التقسيمات قبولاً فى حالة المبيدات الحشرية والفطرية تحت الأقسام التالية : « المتطايرة Volatile » ، والمواد المتخللة السطحية «Superficial» ، وكذلك « الجهازية Systemic » ، وفى حالة المبيدات الخاصة بالحشائش تقسم إلى « المبيدات الملامسة Contact » والجهازية «Systemic» .

تقسيم المبيدات الحشرية على أساس طريقة إحداث التأثير السام Mode of action

قام العالم « براون Brown » عام ١٩٥١ بتقسيم المبيدات الحشرية إلى خمس مجاميع تبعاً لكيفية إحداث الأثر السام ، وهى : (١) السموم الطبيعية Physical poisons التى تؤثر بطبيعتها دون أية تفاعلات كيميائية ، مثل الزيوت ، والمساحيق الخاملة(٢) ، والسموم البروتوبلازمية Protoplasmic poisons التى تعمل على بروتين الخلايا ، وتسبب ترسيبه ، مثل : أملاح المعادن الثقيلة(٣) ، والسموم التنفسية Respiratory poisons التى تؤثر على الجهاز التنفسى وإنزيمات التنفس ، مثل : غاز بروموور الميثايل(٤) ، والسموم العصبية Nerve Poisons التى تؤثر على الجهاز العصبى ، مثل المبيدات الفوسفورية العضوية ، وأخيراً السموم ذات التأثيرات المتعددة . ولقد وضع العالم «Matsumura» المواد المثبطة لعمليات التمثيل والمواد النشطة عصبيًا كأكبر مجموعتين فى المبيدات الحشرية الحديثة . ويجب أن يكون معلوماً أن أى مركب له أكثر من فعل أو مكان للتأثير . ومن الصعوبة بمكان تحديد الموقع الأول الذى يتأثر بالمبيد . وقد يحدث الموت لسبب آخر بخلاف التأثير على الموقع المتخصص . وعلى سبيل المثال .. فإن يرقات البعوض التى تتعرض لأى مبيد حشرى تموت بفعل نقص الأكسجين لعدم مقدرتها على الوصول لسطح الماء ، ومن ثم يصعب التنفس ، بينما الفعل الرئيسى للمبيد يكون عن طريق تثبيط نشاط إنزيم الأسيتايل كولين إستريز ، أو أى تأثيرات تعوق حركة الحشرة .. وجدول (١ـ٢) يتناول أحد التقسيمات المبنية على أساس طريقة التأثير السام :

تقسيم المبيدات الحشرية على أساس طريقة دخول جسم الحشرة

قام براون Brown (١٩٥١) بتقسيم المبيدات الحشرية تبعًا لطريقة دخولها جسم الحشرة إلى ثلاث مجاميع هى(١) : السموم المعدية Stomach Poisons التى تدخل عن طريق الفم وتؤثر على الأمعاء الوسطى للحشرة ، وهذه يمكنها التخلص من السم بعدة وسائل منها : الامتناع عن الأكل بعد تمييز وجود السم بالطعم أو الرائحة ، أو إخراج السم أو تقيؤه أو حجزه فى الغشاء المغلف للغذاء فى الأمعاء الوسطى(٢) . والسموم بالملامسة Contact poisons ، وتحدث تأثيرها السام بعد نفاذها ولكن على الصورة الغازية عن طريق الفتحات التنفسية . وقد يضيف البعض لهذا التقسيم الأيروسولات Aerosoles . ولقد سبق تناول الفرق بينها وبين المدخنات ، وكذلك المبيدات الجهازية التى تسرى فى عصارة النباتات .

وهناك تقسيم على أساس التركيب الكيميائى إلى(١) : المبيدات غير العضوية(٢) . المشتقات البترولية والزيوت(٣) . المبيدات ذات الأصل النباتى(٤) . المبيدات العضوية المصنعة الكلورينية ، والفوسفورية ، والكارباماتية ، والبيرثرينات المصنعة وغيرها .

جدول (١ - ٢) : تقسيم المبيدات الحشرية على أساس طريقة التأثير السام

المجموعة الرئيسية	تحت المجاميع	أمثلة للمواد
• السموم الطبيعية		الزيوت المعدنية الثقيلة ــ المساحيق الخاملة
• السموم البروتوبلازمية		المعادن الثقيلة ، مثل : الزئبق والأحماض
• مثبطات عمليات التمثيل	* السموم التنفسية	ك يد ن ، ك أ ، يد، كب ، الروتينون ، الداينتروفينولات
	* مثبطات إنزيمات التأكسد المتعددة	منشطات البيرثرينات
	* مثبطات تمثيل الكربوهيدرات	فلوروواسيتات الصوديوم
	* مثبطات تمثيل الأمينات	الكلوروديمينيوم
	* الهرمونات الحشرية	مشتقات هورمون الشباب
• المواد ذات التأثير العصبي (ليست لها علاقة بالتمثيل)	* مثبطات الأسيتايل كولين إستريز	المبيدات الفوسفورية العضوية والكاربامات .
	* التأثير على نفاذية الأيونات	مشتقات الـ د.د.دت - البيرثرينات - سادس كلورو البنزين - المركبات الحلقية الكلورينية .
	* مواد تؤثر على المستقبلات العصبية	مشتقات النيكوتين
• السموم المعدية		توكسينات بكتريا الباسيلس

ثانياً : حساسية الحشرات لدخول السموم
Susceptibility of inects to the entry of poisons

اعتبارات عامة General consideration

يلزم للمبيد حتى يحدث تأثيره أن يدخل جسم الحشرة . ومن المعروف أن تركيب الحشرة العضوى والنسيجى أبسط من الثدييات ، ولكن من ناحية أخرى .. فإن سطحها المعرض كبير ، بالمقارنة بالحجم ، ولهذا فإن للكيوتيكل دوراً هامًا للغاية ، إذ يعمل على حماية الحشرة من فقد الماء . وتمتاز الحشرات الأرضية بأن جلدها من النوع الكاره للماء Hydrophobic ، وفي نفس الوقت محب للمواد التى تذوب فى الدهون Lipophilic . وهذه الصفة الأخيرة هامة جدًا من الناحية التطبيقية ، وقد استغلت فى إنتاج مبيدات حشرية قابلة للذوبان فى الدهون الحيوانية ، وتعمل كسموم بالملامسة .

بالإضافة إلى جليد الحشرة هناك طرق أخرى لدخول المبيد الحشرى ، مثل : الدخول عن طريق الفم والجهاز الهضمى . وتتعرض الحشرات ــ خاصة اليرقات ــ للموت بالمبيدات التى تعمل كسموم معدية ، وذلك بسبب شراهتها فى التغذية . كما يمثل الجهاز التنفسى طريقاً آخر لدخول المبيدات خلال الثغور التنفسية المنتشرة على طول جسم الحشرة .

ومماسبق .. يمكن القول بأن انخفاض مستوى حساسية الحشرة للمبيدات لبساطة تركيبها قد يقابلها على الجانب الآخر انخفاض درجات الحماية ضد اختراق أو دخول المبيد جسم الحشرة . وتعتبر المبيدات الحشرية مواد سامة لجميع الحيوانات العديدة الخلايا . وقد يرجع تخصصها ضد الحشرات إلى :

١ – قدرة المبيدات الحشرية على اختراق جليد الحشرة . فقد أعطى حقن الـ د.د.ت واللندين والروتينون نفس درجة السمية فى الثدييات والحشرات على السواء .

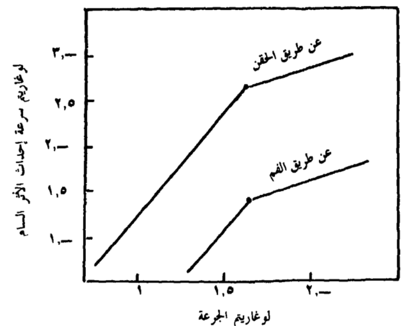
٢ – كلما قلت درجة صلابة جليد الحشرة وازدادت درجة نفاذيتها ، زاد مستوى حساسية الحشرة للسموم بالملامسه ، مثل الروتينون .

٣ – قد تعتبر درجة نفاذية المبيد Penetrability أكثر أهمية من مستوى السمية الداخلية Intrinsic toxicity ، وذلك عند تحديد صلاحية المبيد الحشرى كسم بالملامسة .

وقد لوحظ أن مركب Paradox أظهر تأثيراً كمبيد بالملامسة أكثر منه عن طريق الحقن . كما أن الجرعة المميتة للنيكوتين فى يرقات Celerio أكبر فى الحقن منها عند المعاملة بالرش . كما وجد أن بعض السموم العصبية قد تصل إلى مكان التأثير ، دون الوصول إلى الدم ، محدثة تأثيرها فى مستوى الجليد ، وذلك فى منطقة نهايات الأعصاب الحسية المتصلة بالشعيرات الحسية وأعضاء الحس بالرسغ . وعلى العكس من ذلك .. فإن الحقن بالعديد من أدوية الأعصاب مثل الأسيتيل كولين فى

الدم يؤدى إلى فشل هذه المواد فى الوصول إلى مكان التأثير ، وذلك بسبب وجود الغمد النخاعى المحيط بالأعصاب لحمايتها .

وهناك حقيقة عامة تشير إلى أن السموم المعاملة بالحقن لا تكون أكثر سمية فقط ، ولكنها تكون أسرع من مثيلتها بالملامسة . كذلك فإن اختراق المبيد الحشرى خلال الجهاز العصبى يكون أسرع من دخوله عن طريق الجليد . أما السموم المعدية ، فهى عادة تكون أبطأ فى معدل دخولها من السموم الملامسة . وتصل سمية زرنيخات الصوديوم ضد يرقات دودة الحرير عن طريق الفم ١/٤ سميتها عن طريق الحقن (شكل ١ ــ ١).



شكل (١ ــ ١) مقارنة سرعة إحداث الفعل السام لزرنيخات الرصاص ضد يرقات دودة الحرير بطريق الفم والحقن

وقد ذكر سابقاً أن المبيدات الحشرية تقسم وفقاً لطريقة دخولها جسم الحشرة إلى سموم معدية ، وسموم ملامسة ،وسموم مدخنة . وهذا التقسيم غير حقيقى ، لأن أى مبيد حشرى له أكثر من تأثير . فالنيكوتين يعتبر أساساً كمبيد بالملامسة ، ولكنه يظهر تأثيراً كسم معدى وكمادة مدخنة . وفعله كمدخن لا يتم فقط عند دخوله خلال القصبة الهوائية ، ولكن أيضاً من خلال تخلل أبخرته مباشرة عن طريق الجليد . كما أن مركبات الزرنيخ والفلور تظهر تأثيرًا كمبيدات بالملامسة ، رغم أنها تعتبر أساساً سموماً معدية . أما بالنسبة للمبيدات العضوية المصنعة ، فهى تظهر طرقًا مختلفة للدخول . وعلى سبيل المثال .. فإن مركب الكلوردان يظهر تأثيرًا سامًا على جميع أنواع طرق الدخول ، بينما يظهر الـ د.د.ت واللندين تأثيرًا سامًا مع ثلاث طرق من الدخول . ويمكن ترتيب هذه المبيدات حسب درجة سميتها مع تغير طريقة الدخول كالآتى :

سموم معدية : اللندين ، ال د .د .ت ، ثم الكلوردان

سموم بالملامسة : الـ د.د.ت ، يليه اللندين ، ثم الكلوردان

سموم مدخنة : الكلوردان ، يليه اللندين ، ثم ال د .د . ت

ويحدد وضع المبيد الحشرى فى هذا التقسيم خواصه الطبيعية ، فالسموم المعدية ليس لها القدرة الكافية على ذوبان الدهون Liposolubility حتى تنجح كمبيد بالملامسة ، كما أن درجة تطايرها منخفضة بحيث لا تصلح كمدخن . وتوجد المبيدات بالملامسة عادة فى صورة صلبة أو سائلة تحت درجة الحرارة العادية ، إلا أنها قد تعمل كسم مدخن إذا كانت ذات ضغط بخارى عال ، مثل : النيكوتين واللندين . أما إذا كانت ذات ضغط بخارى منخفض ، فإنها تعمل كسم ذى أثر باق أو متخلف ، مثل : الـ د.د.ت ، والكلوردان ، والباراثيون . ومن أمثلة المبيدات التى تتميز بعدم الثبات الكافى حتى تعطى أثرًا متخلفًا وكذا عدم قابليتها للبخر حتى تعمل كمدخنات هى : البيرثرينات . ويمكن القول بصفة عامة أن السموم بالملامسة دائمًا ما تظهر مستوى من السمية عن طريق المعدة إذا أتيحت لها الفرصة ، إلا فى الحالات التى يتم فيها هدم المبيد داخل القناة الهضمية ، مثل : البيرثرينات ،أو الحالات التى تفشل فى الامتصاص ، مثل الروتينون .

نفاذية الكيوتيكل Permeability of the cuticle

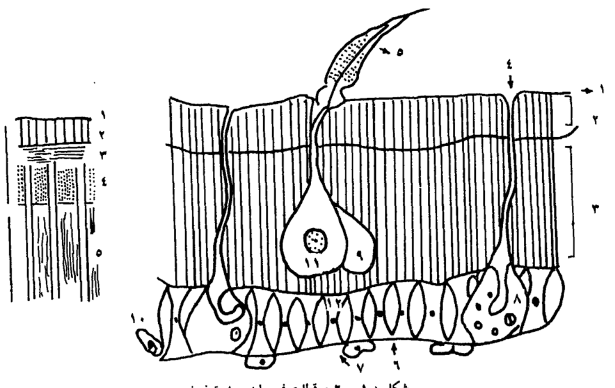
قد تنفذ المبيدات الحشرية مباشرة خلال الجليد ، دون الاعتماد على باقى الطرق الأخرى ، مثل : القصبة الهوائية ، أو القناة الهضمية . وكما سبقت الإشارة .. فإن معظم المبيدات الحشرية التى تنجح كمبيدات بالملامسة لها قدرة ذوبان فى الدهون ، ولو أن بعض المواد غير القابلة للذوبان فى الدهون ، مثل : مركبات الزرنيخ والفلور تتميز بقدرتها على اختراق الجليد . وقد يرجع ذلك إلى عدم ثباتها خلال الجليد نتيجة لإفراز الرطوبة على سطح الجليد وإعادة امتصاصها ببطء داخل جسم الحشرة . ويتسلح جليد الحشرة بمجموعة من الموانع أو الحواجز Barriers تقف فى طريق المبيد وتعوق تقدمه . ويعمل المبيد على كسب المعركة لصالحه بالتغلب عليها . ويمكن ترتيب هذه الحواجز على النحو التالى شكل (١ــ٢) .

١ الشعر Hair

يظهر مقاومة نسبية ضد المساحيق بالملامسة . وكلما ازدادت كثافة الشعر ، ازداد مستوى مقاومة الحشرة لمسحوق المبيد . وقد وجد أن شعيرات اليرقات الأسطوانية تقاوم المبيدات بالملامسة ، مثل الروتينون .

٢ الشمع Wax

تعتبر طبقة الشمع الحاجز الثانى على جسم الحشرة . وتفرز بعض الحشرات ، مثل : المن ، والحشرات القشرية طبقة سميكة تعمل كدرع واق للحشرة من نفاذ المحاليل المائية . ومثل هذه الحشرات تحتاج لمحاليل رش ذات درجة ذوبان عالية فى الزيوت ، وذات درجة بخر ولزوجة منخفضة حتى يمكن مكافحتها بنجاح



شكل (١ - ٢) قطاع فى جليد حشرة نموذجى .

١ ــ طبقة فوق الجليد
٢ ــ جليد خارجى
٣ ــ قناة ثقبية
٤ ــ قناة الغدة الجليدية
٥ ــ شوكة
٦ ــ غشاء قاعدى

٧ ــ خلية دموية
٨ ــ غدة جليدية
٩ ــ خلية مكونة لغشاء الشوكة
١٠ ــ خلية خمرية
١١ ــ خلية مكونة للشوكة
١٢ ــ خلية البشرة

١ ــ طبقة السيمنت
٢ ــ طبقة الشمع
٣ ــ طبقة البولى فينول
٤ ــ طبقة الكيوتكيولين
٥ ــ قناة ثقبية
« تفاصيل فوق الجليد »

٣ - طبقة فوق الجليد Epicuticle

تعتبر هذه الطبقة أول الحواجز الحقيقية للمبيد فى منطقة الجليد ، ورغم صغر سمكها ، إلا أنها هامة جدًا ، حيث تعمل على استبعاد الماء والمواد المحبة له Hydrophilic substances ، بينما تسمح بمرور المواد المحبة للدهون Lipophilic . وعلى ذلك .. فهى لاتعتبر حاجزًا للمواد المحبة للدهون ، ولكنها تعمل كأداة مستقبلة لهذه المواد . وهناك علاقة طردية بين درجة ذوبان المبيد فى الدهون ومستوى سميته كمبيد بالملامسة ، كما تعمل هذه الطبقة على منع دخول المركبات ذات القابلية للتحلل أو التفكك Highly dissociated materials بينما تسمح بمرور المواد الضعيفة أو العديمة التحلل أو التفكك . وعليه .. فإن سرعة نفاذ المبيد الحشرى داخل هذه الطبقة إنما يحكمه تركيبه الكيميائى . وقد لوحظ أن إزالة الدهون من طبقة فوق الجليد بعملية تصبن فى وجود قلوى تؤدى إلى توقف القدرة الاختيارية لهذه الطبقة Selective action . ويتم نفاذ جميع المواد بسرعة واحدة . ويظهر

تأثير التصبن عند معاملة الجليد بالجير ، مما يزيد من كفاءة مسحوق فلوريد الصوديوم كمبيد بالملامسة . وتزداد درجة نفاذية الجليد للبيرثرينات عند المعاملة السطحية للحشرة بالكلوروفورم أو الإثير . كما أن غمر جليد معزول فى ماء مغلى يزيد فقط من قدرة نفاذية الجليد للمبيد ، ولكنه لا يوقف قدرة الجليد الاختيارية .

٤ – طبقة الجليد الخارجى Exocuticle

تعتبر ثانى الحواجز الحقيقية . وتزداد درجة مقاومة الحشرة للمبيد الكيميائى بزيادة سمك هذه الطبقة . وقد لوحظ عمومًا أن الحشرات ذات طبقة الإسكليروتين السميكة (مثل الحشرات الكاملة للخنافس) تظهر مقاومة أعلى للمبيدات الملامسة أكبر من الحشرات غير المقواة بطبقة الإسكليروتين ، مثل : المن واليرقات الأسطوانية . وينجح المبيد الكيميائى فى النفاذ خلال الغشاء بين العقلى Inter—segmental membrane بعد الانسلاخ مباشرة فى حشرات الخنافس .

٥ – طبقة الجليد الداخلى Endocuticle

تمثل أسمك الحواجز وأكثرها مرونة ، وهى تعمل على حماية خلايا طبقة البشرة . ويرى البعض أنه متى وصل المبيد إلى هذه الطبقة ، فإن المعركة تنتهى لصالحه . وكلما ازداد سمك هذه الطبقة فى حوريات بقة الرودنيس طالت المدة التى يحتاجها البيرثرين لإحداث تأثيره . ويرجع ارتفاع درجة مقاومة اليرقات الأسطوانية للمبيدات مع تقدم العمر إلى الزيادة فى سمك الكيوتيكل .

وحينما يصل المبيد الكيميائى إلى طبقة الجليد الداخلى ، فإنه قد يظهر تأثيره مباشرة على خلايا البشرة مثل مركب DNOC والبيرثرينات . وقد يؤدى إلى تحطيم كرات الدم فى فراغ الجسم ، مثل مركبات الزرنيخ عند معاملتها بالملامسة ، أو قد تحمل عن طريق الدم لتترسب فى جميع الأنسجة . وقد لوحظ نفاذ الـ د.د.ت المشع المعامل على ترجة الحلقة الصدرية الثالثة لثلاثة أنواع من الحشرات إلى جميع الأنسجة ، خاصة المخ . ويشبه البيرثرين مركب الـ د.د.ت غير القابل للذوبان فى الماء ، حيث إنه لا يذوب بكمية كافية لإحداث السمية فى دم الصراصير . ويتم انتقال البيرثرين خلال الأعصاب ، خاصة المحاطة بالغمد المحب للدهون ، وتظهر معها درجة توافق عالية جدًّا . وعند معاملة سطح الجليد بمركب البيرثرين ، فإنها تفضل النفاذ خلال خلايا تريكوجين (المكونة للشوكة) Trichogen cells ذات الاتصال المباشر بنهايات الأعصاب الحسية . كما أن الـ د.د.ت له القدرة على النفاذ بنفس الطريقة ، حيث تظهر الوسادة Pulvilli الموجودة بالرسغ ، وكذا المستقبلات الحسية الكيميائية فى هذه المنطقة حساسية عالية لنفاذ الـ د.د.ت .

نقاط الضعف التى تسمح بدخول المبيد خلال الجليد
Vulnerable points of entry through cuticle

هناك نقاط ضعف عديدة فى الحشرات تعتبر كمنافذ تسمح بدخول المبيد خلال الجليد بسهولة

أكثر من المناطق الأخرى وتتركز معظم مناطق الضعف فى منطقة الرأس والصدر ، ومن خلالها يمكن للمبيد أن يصل بسرعة إلى المراكز الحيوية بالجسم . وعند معاملة يرقات Tenebrio بالنيكوتين أو الكيروسين تظهر الاستجابة سريعة عند ملامسة المبيد الكيميائى لقرن الاستشعار ، وكذا الجهة البطنية للحلقة الصدرية الثانية . كما لوحظت الاستجابة السريعة عند ملامسة أجزاء الفم لدهون جوز الهند . أما عند معاملة النهاية البطنية بالمركبات الثلاثة السابقة تبدو الاستجابة بطيئة جدًا . كما أن معاملة الصراصير بالمركبات السابقة وعلى مناطق مختلفة من الجسم تبرز مدى الاستجابة العالية عند معاملة المنطقة البطنية للعنق . وعند معاملة اليرقات الأسطوانية بالبيرثرين بالملامسة تستجيب اليرقات بسرعة عند المعاملة على الرأس أكثر من الجزء السفلى للجسم . وقد أظهرت التجارب أن معاملة الجهة الظهرية من الجسم تسرع من إحداث الاستجابة بالمقارنة بمعاملة البلورا . كما أن السطح البطنى أكثر حساسية للمبيدات الملامسة عن السطح الظهرى ، وذلك لقربه من الحبل العصبى البطنى ، حيث لا تفصله سوى خلايا البشرة والغشاء القاعدى .. وفيما يلى أهم نقاط الضعف فى الحشرات عند المعاملة بسموم الملامسة :

١ – أجزاء الفم Mouth parts

تعتبر أجزاء الفم ممرًا لدخول البيرثرين فى كثير من الحشرات ، وهى من أكثر المناطق حساسية . فالجرعة ١,٠ ميكروجرام من البيرثرين التى تسبب الموت بنسبة ٤٠٪ عند معاملة ترجات الصدر فى حشرة الذباب المنزلى ،تحدث الموت بنسبة ١٠٠٪ عند معاملتها على أجزاء فم الحشرة . كما يؤدى رش الروتينون مع غذاء يرقات دودة الحرير إلى شلل أجزاء الفم .

٢ – قرون الاستشعار Antennae

تعتبر واحدة من أسرع طرق دخول بعض المبيدات ، مثل زرنيخيت الصوديوم عند معاملته ضد الجراد . وقد وجد أن النيكوتين المعامل على قمة قرن الإستشعار لحشرة الصرصور لم يظهر فاعلية واضحة ، بينما ازداد مستوى سميته بوضوح عند معاملته على العشرين حلقة الأولى لقرن الاستشعار . ويظهر هذا المبيد كفاءة عالية عند معاملته على صولجان قرن استشعار أبى دقيقات ، بينما يظهر الشلل ببطء عند معاملته على قاعدة قرن استشعار نفس الحشرة .

٣ – الأجنحة Wings

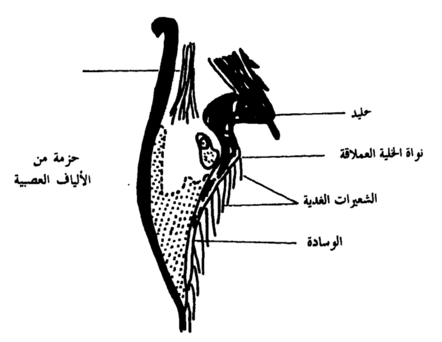
قد تظهر الأجنحة كطريق أو ممر لدخول المبيدات ، حيث تؤدى معاملة البيرثرين على قمة أجنحة النحل والدبابير وأبى دقيقات إلى تتابع الأعراض العادية للتسمم ، مثل التهيج Excitation ، ثم الشلل Paralysis ، يعقبه الموت Death . ونظراً لوجود الدورة الدموية فى أجنحة أبى دقيقات ؛ لذا فهى تعتبر ممرًا لدخول النيكوتين داخل جسم الحشرة . ولم يظهر أى تأثير سام لمبيد DNOC عند معاملته على أجنحة الجراد ، بينما لوحظ تخلله لجليد أجنحة أبى دقيقات . كما يمكن امتصاص أبخرة النيكوتين بكميات مميتة خلال الجناح الأمامى الصلب للصرصور .

٤ – الأرجل Legs

تعتبر أهم مناطق الضعف للمبيدات الملامسة فى الجراد ، حيث وجد أن قدرة الأرجل فى تخلل مبيد DNOC تعادل ضعف القدرة عند المعاملة فى منطقة البطن أو الرأس . ويعتبر المدور الذى يحمل أعضاء الحس فى الصرصور من أهم المناطق فى الجسم حساسية للـ د.د.ت . وعلى العكس من ذلك .. لم يظهر مركب البيرثرين أى تأثير على هذه المنطقة .

٥ – الرسغ Tarsus

يعتبر من أهم نقاط الضعف لمرور الـ د.د.ت. فى حشرات : الذباب المنزلى ، والبعوض ، ونحل العسل ، حيث تغطى أعضاء الحس الكيميائية فى الرسغ بطبقة رقيقة من الجليد . كما أن الوسادة Pulvilli تحتوى على خلايا غدية تفتح للخارج بواسطة شعيرات غدية Tenent hairs ، وهى تنتج إفرازات قادرة على إذابة الـ د.د.ت ، كما تتصل بحزمة عصبية تتصل بدورها بالرجل شكل (١–٣) . وقد وجد أن معاملة الوسادة بالبيرثرين تسبب شللاً مفاجئاً لذبابة الجلوسينا ، كما أن معاملتها بالـ د.د.ت كافية لإحداث الشلل بعد ٢٠ ثانية ، ويعقبه الموت .



شكل (١ – ٣) : قطاع طولى فى رسغ ووسادة الذباب المنزلى .

٦ - الغشاء بين العقلى Inter-segmental membrane

يتم نفاذ المبيد الكيميائى خلال الجليد البرقى دون استثناء فى يرقات حرشفية الأجنحة ، وذات الجناحين ، وبعض يرقات غمدية الأجنحة ، إلا أن نفاذه ينحصر فى المناطق غير الإسكليروتينية

(الغشاء بين العقلى) فى الحشرات الكاملة لغمدية الأجنحة ، وعذارى حرشفية الأجنحة ، وغمدية وغشائية الأجنحة .

٧ - الشعيرات الحسية Hair sensillae

تزداد درجة نفاذية الجليد للمبيد الكيميائى فى المناطق التى تحمل الشعيرات الحسية . وتتم النفاذية فى حشرة Tenebrio عن طريق الخلايا المكونة للشوكة Trichogen . وقد أظهرت التجارب أن الـ د.د.ت يسبب أعراض التسمم عند معاملته على الخرطوم ، وقرن الاستشعار ، ودبوس الاتزان ، وعروق الأجنحة . وهذه تحمل شعيرات حسية ، بينما يفشل المبيد فى إظهار هذه الأعراض عند معاملته على ترجات الصدر ، أو البطن ، وإسترنات البطن . وجميعها لا يحمل شعيرات حسية .

٨ - قنوات الغدد الجليدية Ducts of dermal glands

عند معاملة الحشرة الكاملة لبقة الرودنيس بالزيت ، فإنه يخترق قنوات الغدد الجليدية . ويتم اختراق الزيوت خلال السطح كله فى الحوريات أو الحشرات الكاملة الحديثة الإنسلاخ . ويتم التأكد من ذلك بوجود قطرات الزيت فى خلايا البشرة إذا كانت المعاملة بعد الإنسلاخ بيوم واحد ، بينما تظهر قطرات الزيت فى الغدد الجليدية فقط إذا تمت المعاملة بعد أربعة أيام من الإنسلاخ .

٩ - القنوات الثقبية Pore canals

تفتح فى ثقوب على سطح الجليد ، وتساعد على زيادة قدرة الجليد فى نفاذية المبيدات . وتلعب دوراً هامًا فى نفاذية الزيوت خلال جليد الصراصير وبقية الرودنيس .

وفيما يلى كيفية نفاذ المبيدات الحشرية باختلاف طريقة الدخول

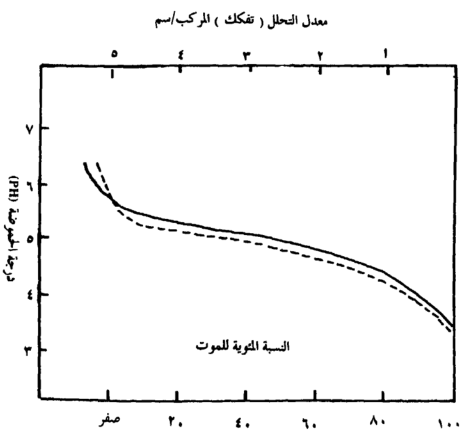
نفاذية السموم الحشرية خلال الجليد

Penetration of the cuticle by insect poisons

يمنع جليد الحشرات نفاذ المركبات ذات القابلية العالية للتفكك أو التحلل ، بينما يسمح بمرور المركبات الضعيفة التفكك أو العديمة التفكك . وقد وجد أن جليد يرقات الحشرات المائية والأرضية فى رتبة ذات الجناحين يسمح بنفاذ المركبات العديمة التحلل ، مثل : كلوريد الزئبق ، وكحول الإيثايل ، وكذا المركبات الضعيفة التحلل ، مثل : حمض الخليك ، وأيدروكسيد الصوديوم . وتعمل عملية تصبن طبقة فوق الجليد على نفاذ جميع المركبات بسرعة وبقوة واحدة . وعلى العكس من ذلك ــ تعتبر طبقة فوق الجليد مستقبلة للمركبات المحبة للدهون Lipophilic ، ولا تمثل عائقًا لهذه المركبات . وتختلف السمية النسبية للمبيدات تبعاً لمدى ذوبانها فى الدهون . فالمبيد القادر على الذوبان فى الدهون ، مثل : النيكوتين ، والبيرثرينات ، والـ د.د.ت ، وحمض الأيدروسيانيك يظهر سرعة عالية كمبيد بالملامسة ، بالمقارنة بالمركبات غير القادرة على الذوبان فى الدهون ، مثل : مركبات الزرنيخ والفلور .

وبصرف النظر عن مدى قابلية المبيد للذوبان فى الدهون ، فإن معدل دخول الجزىء غير القابل للتفكك يكون أسرع من المركبات المتأينة القابلة للتحلل . فقد أظهرت التجارب موت يرقات بعوض الكيولكس بشكل أسرع عند معاملتها بزرنيخات الصوديوم فى محلول درجة حموضته ٥ (الزرنيخ موجود فى صورة حمض الزرنيخور) بالمقارنة بمعاملتها بزرنيخات الصوديوم فى محلول درجة حموضته ١١ (الزرنيخات متأينة وموجودة فى صورة مفككة) . ويرجع نفاذ زرنيخات الصوديوم خلال جليد يرقات ذباب Calliphora إلى محتواها من حامض الزرنيخور غير المفكك .

وترجع حامضية مبيد DNOC إلى مجموعة الفينول ، وهو مركب عالى التفكك فى الوسط المتعادل ، ولا يتحلل فى درجة حموضة (٢) . وقد لوحظ أن معاملة بيض Ephestia بمبيد DNOC على درجة حموضة (٢) تؤدى إلى موت البيض المعامل ، بينما لا يؤثر المبيد على البيض إذا كانت درجة حموضته (٥) . أى أن العلاقة بين انخفاض درجة الحموضة ونسبة موت بيض Ephestia ذات ارتباط واضح . فكلما انخفضت درجة الحموضة ، ارتفعت نسبة موت البيض كما فى الشكل (١ - ٤) . ومن الجدير بالذكر أن أملاح DNOC فى الوسط القلوى تكون أقل تأثيراً منها فى الوسط الحامضى .



شكل (١ - ٤) : العلاقة بين سمية مبيد DNDC بالملامسة ومستوى تحلله (الخط المتصل يمثل نسبة الإبادة فى بعض اللافستيا ، الخط المنقط يمثل مستوى التحلل) .

ومن الجدير بالذكر أن عامل ذوبان المبيد فى الدهون Liposolubility الذى يساعد على تخلل المبيد داخل الجليد يعمل فى نفس الوقت على زيادة النشاط السطحى للجليد ، وبالتالى يرتفع مستوى المبيد بالملامسة .

نفاذية الـ د.د.ت خلال الجليد Culicular penetration of DDT

تعتبر كيفية نفاذ الـ د.د.ت خلال الجليد من العمليات المثيرة للاهتمام ، حيث يسلك هذا المبيد طريقه داخل الجليد كما لو كانت حواجز الجليد غير موجودة ، ولذا فإن الجرعة المميتة للمبيد عند معاملته كسم بالملامسة نادرًا ما تزيد عن مثيلتها عند معاملته بالحقن . وقد أظهر الـ د.د.ت علاقة توافق أو تجاذب مع مادة الكيتين ، حيث تدمص مادة الكيتين مبيد الـ د.د.ت Chitin adsorbable ، بالإضافة إلى قدرته على الذوبان فى الدهون Liposoluble . وللجزئيات الـ د.د.ت القدرة على الهجرة خلال المسافات البينية ، ولعملية الادمصاص الأولى علاقة سلبية بمعامل الحرارة Temperature coefficient .

عند تعريض يرقات بعوض الأيدس لتركيزات منخفضة من الـ د.د.ت مع درجات حرارة ما بين ١٠ ـــ ٣٠°م يزداد معدل الموت بانخفاض درجة الحرارة . ويظهر العكس عند معاملة الـ د.د.ت بتركيزات عالية أو بالحقن . ويرجع معامل الحرارة السلبى الناتج من معاملة التركيزات المنخفضة من الـ د.د.ت بالملامسة إلى تأثير التركيزات الأولى على كيتين الجليد ؛ مما يؤدى إلى ادمصاص المبيد . وبتوالى نفاذية المبيد خلال الجليد والتأثير على الأنسجة يظهر دائماً المعامل الحرارى الإيجابى .

١ – تخلل السموم غير العضوية وغير القابلة للذوبان فى الليبيدات
Penetration of inorganic-Lipoid insoluble poisons

أظهرت الأبحاث أن السموم غير العضوية ، مثل : مركبات الزرنيخ والفلور يمكنها أن تتخلل جليد الحشرة ، وتصل إلى التجويف الداخلى للحشرة ، مثلها مثل المبيدات العضوية القابلة للذوبان فى الليبيدات (البيرثرين) . فقد وجد أن الصرصور عندما يجرى على مسحوق من فلوريد الصوديوم أو البوراكس ، فإن المسحوق ينتقل عن طريق الأرجل إلى الإسترنات الصدرية . وأثناء عملية التنظيف يبتلع الصرصور كمية من السم عن طريق الفم ، وتموت الحشرة بعد ٢٤ ساعة . وفى حالة منع الصرصور من تعاطى السم عن طريق الفم تموت الحشرة فى نفس المدة فى حالة فلوريد الصوديوم ، بينما تحتاج لفترة أطول قد تصل إلى عشرة أيام عند المعاملة بالبوراكس . وبدراسة العوامل الخارجية التى تساعد على سرعة القتل وجد أن زيادة الرطوبة الجوية تسرع من القتل ، وذلك لأنها تسرع من تخلل هذه المواد داخل الجليد ، كما أن سرعة تخلل هذه المواد تزداد بزيادة درجة ذوبانها فى الماء . فقد وجد أن المركبات الزرنيخية لها قابلية امتصاص الماء من الكيوتيكل ، وتزداد كمية الماء الممتص باستعمال زرنيخيت الصوديوم عن فوسفيد الزنك ، وذلك لسرعة قابلية الأول للذوبان عن الثانى .

٢ – تأثير المساحيق الحاملة على الكيوتيكل The action of inerty dusts on cuticle

إن جميع المساحيق الحاملة (السناج ــ تراب الفرن ــ تراب التربة ــ مساحيق الفحم النباتى ــ كربونات الماغنسيوم ــ مسحوق الألومنيا) غير فعالة عند الرطوبة النسبية ١٠٠٪ ، بينما تزداد فاعليتها بانخفاض رطوبة الجو . ويرجع تأثيرها إلى قدرتها على سحب الماء من جسم الحشرة . ويتم ذلك حسب الخواص الطبيعية للمادة المستحلبة . ففى حالة المواد الهيجروسكوبية مثل : الهباب ، ومسحوق الفحم النباتى تقوم بالامتصاص المباشر للماء من جسم الحشرة . أما فى حالة المواد غير الهيجروسكوبية ، مثل : الألومينا التى تسمى بالمواد الكاشطة Abrasive dusts ، فهى تعمل على تمزيق طبقة فوق الجليد غير المنفذة للماء ، وبذلك تسمح للماء أن يفقد ويتبخر فى الجو الخارجى . ولذا تتوقف كفاءة المبيد المستعمل على كفاءة المادة الحاملة للمبيد ، وهذا يتناسب طرديًا مع درجة تمزيق طبقة فوق الجليد ، وكذا مقدار النقص فى وزن الحشرة نتيجة فقد الماء . وتساعد عملية إزالة طبقة فوق الجليد على سرعة دخول المبيد بالملامسة إلى جسم الحشرة . فقد وجد أن المدة اللازمة لقتل بقة الرودنيس بواسطة مسحوق الروتينون قد نقصت من ثلاثة أسابيع إلى يوم واحد إذا استعمل مسحوق الألومينا فى مسح الجسم ، أو كمادة حاملة للمبيد .

٣ – تأثير المادة الحاملة فى محلول الرش على تخلل الكيوتيكل
Effect of spray carrier on cuticular penetration

كثيراً ما تعامل المبيدات على صورة معلقات مائية أو مساحيق قابلة للبلل ، وذلك بغرض تقليل الأثر الضار الجانبى للمبيد على النبات . وعموماً تكون المبيدات على هذه الصورة أقل فاعلية بالملامسة . فمثلاً .. محاليل الـ د.د.ت فى البنزين أكثر سمية بحوالى ٤ ــ ٦ مرات بالمقارنة بمعلقاته المائية . وبما أن المبيدات العضوية ــ خاصة المصنعة ــ لا تذوب فى الماء ، لذا فإنه عند عمل معلقات مائية فإننا نحتاج لمذيب زيتى لإذابتها ، ثم لمواد مساعدة تساعد على البلل والانتشار . وتجب معرفة تأثير المذيبات الزيتية والمواد المساعدة على تخلل المبيدات خلال الكيوتيكل .

(أ) المذيبات الزيتية Oily Solvents

تذوب المبيدات المحبة للدهون فى هذه المذيبات بسهولة . وقد وجد أن هذه المذيبات تؤثر على خواص الكيوتيكل عن طريقين : الأول أن بعض المواد ــ مثل الكيروسين ــ له القدرة على تغيير تركيب الجليد ، بحيث يجعله قابلاً لنفاذ بعض المبيدات التى لا تنفذ فيه أصلاً بسرعة كافية ، حيث تنتفخ البرقة ، ثم تنفجر بعد ذلك . ومن المواد المشابهة للكيروسين فى هذه الخاصية : السيكلوهسكان ، والميثيل سيكلوهكسان ، بينما لوحظ أن البنزين ، والزيلين أقل كفاءة فى هذا الصدد . والثانى أن بعض المواد الحاملة ، مثل : الزيلين ، والبارافين الطبى ، وزيت الزيتون تتميز بخاصية سحب قطرات الماء من طبقة فوق الجليد ، مما يؤدى إلى تفكك ليبويد طبقة فوق الجليد . ولذا فإن معاملة الجليد بالمواد الزيتية تزيد من قابلية المبيدات العضوية على النفاذ ، بشرط ألا تكون

سهلة التحلل أو التفكك ، فقد وجد مثلاً أن معاملة الكيوتيكل بمادة الكيروسين تساعد على تحلل المواد الآتية بسهولة : الكحولات ــ الكيتونات ــ الأمينات ــ الأحماض الدهنية ــ الفينولات .

ومن أهم العوامل التى تؤثر على سرعة تخلل الزيت خواصه الطبيعية والكيميائية . فمثلاً :

وجد أن تخلل البيرثرين يكون أسرع عند إذابته فى زيوت ذات درجة غليان منخفضة ودرجة لزوجة منخفضة . فزيت البترول ذو درجة غليان ١٠٠ ــ ١٥٠°م لوحظ أن تخلله أسرع بمقدار ٤ مرات من زيت الكيروسين التالى له فى النقاوة (درجة غليانه ٢٠٠ ــ ٢٥٠°م) .

وجد أن درجة تخلل الزيوت النباتية أقل وأبطأ من الزيوت المعدنية ، ولو أنه من ناحية أخرى لوحظ أن الأحماض الدهنية عند وجودها على حالة حرة تزيد من سرعة التخلل عند إضافتها إلى الزيوت المعدنية السابقة .

(ب) المواد المساعدة **Detergents**

لوحظ أن كثيرًا من المواد المبللة Wetting agents تلعب دورًا هامًا فى زيادة سرعة دخول المبيد للجسم . وعلى سبيل المثال .. فقد وجد أن Acetyl ether of Polyethylene glycol (RZZII) عند إضافتها للروتينون تزيد من سميته بالملامسة . أيضًا فإن مبيد النيكوتين يصبح أكثر سرعة فى القتل عند وجود المواد المساعدة فى محاليله أكثر من وجود الماء . وقد لوحظ أن المواد المساعدة تتميز بالخواص التالية :

١ ــ قابلية كافية للذوبان فى الليبيدات تمكنها من اختراق واستحلاب المنطقة الشمعية لطبقة فوق الجليد .

٢ ــ قابلية كافية للنفاذ خلال الطبقة المائية .

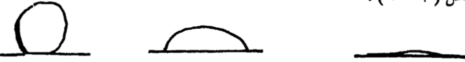
٣ ــ قابلية كافية لتخلل المنطقة الأسمنتية لطبقة فوق الجليد .

٤ - تبلل الكيوتيكل وانتشار السوائل عليه

Wetting and spreading of liquid on the cuticle

من المعروف أن كيوتيكل معظم الحشرات الأرضية ليس له قابلية أو محبة للماء ، نظرًا لتغطيته بالمواد الشمعية ، ولذا فإن سقوط أى محلول مائى على سطح الحشرة يؤدى إلى فشله فى الانتشار على السطح نتيجة لتجمع القطرات المائية ثم انزلاقها . ويساعد على هذه الخاصية وجود الشعر والأشواك على سطح الجسم . وعموماً فإنه متى حدثت الملامسة بين سائل الماء وسطح الحشرة ، فإن درجة انتشار المحلول على سطح الحشرة تتوقف على درجة الالتصاق Degree of adhesion وهى درجة القابلية أو التوافق Molecular affinity بين جزئيات السائل وجزئيات المادة الصلبة على سطح الجليد . ويمكن قياس درجة الالتصاق بمعرفة قوة التوتر السطحى للسائل Surface tension . وهذه يمكن تقديرها من معرفة الزاوية التى تكونها قطرة السائل على سطح الجليد ، وهى ما تعرف بزاوية التماس Contact angle وهذه الزاوية تختلف باختلاف حالات البلل . ففى حالة حدوث البلل الكامل تكون زاوية التماس

صفراً ، أى أن جزئيات السائل لها قابلية جذب لجزئيات المادة الصلبة بنفس الدرجة الموجودة بين جزئياتها نفسها . وفى حالة عدم حدوث البلل تكون زاوية التماس ١٨٠° م ؛ أى أن جزئيات السائل لا تلتصق بالسطح الصلب ، بل تتجمع فى شكل كرة سرعان ما تنزلق من على سطح الحشرة . وفى حالة البلل المتوسط تكون زاوية التماس ٩٠° م ؛ أى أن جزئيات السائل لها قابلية جذب متوسطة للجسم الصلب بنفس الدرجة الموجودة بين جزئياتها نفسها . ويعتبر البعض أن الابتلال قد تم إذا كانت زاوية التماس أقل من ٩٠° م . ومن الجدير بالذكر أن أى نقص فى التوتر السطحى للسائل يعقبه نقص فى زاوية التماس ، وبالتالى زيادة فى قابلية المادة للانتشار . وأى مادة تعمل على خفض قوة التوتر السطحى للسائل تعمل فى الوقت نفسه على زيادة الابتلال وانتشار السائل على جسم الحشرة شكل (١ - ٥) .



زاوية التماس صفر° (بلل كامل)   زاوية التماس ٩٠° (بلل متوسط)   زاوية التماس ١٨٠° (لا يحدث بلل)

شكل (١ - ٥) : العلاقة بين زاوية التماس ودرجة بلل محلول الرش .

من المعروف أن التوتر السطحى للماء هو ٧٦ داين/سم (Dyne/cm) . وهذه القوة لا تجعله قابلاً للإنتشار على الطبقة الشمعية لسطح جسم الحشرة ، فى حين أن التوتر السطحى للكيروسين ٢٨ داين/سم ، ولذا فهو لا يجد صعوبة فى الانتشار على جليد الحشرة مثل معظم الزيوت ذات درجة اللزوجة المنخفضة . وقد أظهرت الدراسات أن إضافة بعض المواد ذات النشاط السطحى Surface active agents (Suractants) ، مثل الصابون ــ والصابونين ــ والنستابون وغيرها تعمل على تقليل قوة الجذب السطحى للماء بدرجة تجعله قابلاً للانتشار على سطح الحشرة ؛ أى أنها تنقص من زاوية التماس . ولاشك أن لعامل الابتلال دورًا كبيرًا فى كفاءة محاليل المبيدات حيث إن كفاءة الزيوت المستعملة فى الرش لمكافحة الحشرات القشرية لا ترجع فقط إلى درجة تركيز الزيت ، بل أيضًا إلى كفاءة عامل الابتلال .

النفاذية خلال الجهاز القصبى — Tracheal penetration

تتم عمليات التنفس فى الحشرات خلال القصبات الهوائية ماعدا بعض الحالات القليلة التى يحدث التنفس فيها خلال الجليد . وتنتشر هذه القصبات خلال الجسم لتتفرع إلى قصيبات Tracheoles تدخل العضلات والأعصاب . وتفتح القصبات للخارج عن طريق الثغور التنفسية التى توجد فى أزواج على كل حلقة من حلقات الجسم غالبًا ، أو قد يوجد زوج واحد أو زوجان على طول جسم الحشرة فقط . وتدعم هذه الثغور بصمامات تعمل على قفل وفتح الثغور . ولا تستطيع المحاليل المائية

ومعلقات المبيدات ذات التوتر السطحى العالى أن تدخل القصبات الهوائية ، فى حين أن الزيوت المعدنية والمحاليل المائية للمواد المبللة ذات التوتر السطحى المنخفض إلى حوالى نصف قدرة الماء تنجح فى اختراق القصبات الهوائية ، ويرجع ذلك إلى قدرتها على الانتشار خلال جدر القصبة الهوائية بنفس القوانين الطبيعية التى تحكم انتشار السوائل على سطح الجليد . وعليه .. فالسوائل التى تقل زاوية التماس فيها عن ٩٠ درجة تتمكن وحدها من تخلل الجهاز التنفسى . والجدول (١–٣) يوضح الجذب السطحى لمحاليل بعض المبيدات بالملامسة ودرجة تخللها داخل الجهاز القصبى .

جدول (١ – ٣) : العلاقة بين درجة اللزوجة وتخلل المبيد داخل القصبات الهوائية .

المـــادة	التوتر السطحى داين/سم	النفاذ خلال القصبات الهوائية
الماء	٧٦	–
ملفات النيكوتين (١٪)	٥٣	–
الزيوت البترولية	٣٩	جيد
أوليات الصوديوم (١٪)	٢٩	جيد جداً

وقد أظهرت الدراسة أن العلاقة بين درجة اللزوجة ومستوى تخلل المبيد داخل الجهاز القصبى هى علاقة عكسية بمعنى أن المحاليل المائية ذات درجة اللزوجة العالية ، مثل زيت الخروع ، تتخلل القصبات ببطء شديد يمكن تجاهله ، بينما الزيوت ذات درجة اللزوجة المتوسطة تتخلل ببطء ، فى حين أن الزيوت الخفيفة ، مثل الكيروسين ، ذات درجة اللزوجة المنخفضة يمكنها التخلل بسرعة .

ومن الجدير بالذكر أن نشير إلى أنه ليس من المهم سرعة تخلل السائل فى القصبات الهوائية ، ولكن المهم هو بقاؤه فيها . ففى بعض الحشرات وجد أن الكيروسين بينما يمتاز بسرعة تخلله ، إلا أنه غالبًا ما يندفع ثانية للخارج نتيجة الحركات التنفسية ، مما يؤدى إلى فقده بالبخر . وعلى ذلك .. فالمواد ذات درجة اللزوجة الأعلى من الكيروسين ، مثل زيت بذرة الكتان ، وزيت بذرة القطن تتميز بالقدرة الكاملة على التخلل والبقاء داخل القصبات الهوائية . وهناك بعض الزيوت ، مثل : زيت التربنتينا وجد أنها تتخلل إلى درجة محدودة داخل القصبات الهوائية ، ثم يقف تخللها نتيجة لدقة قطر القصبات التنفسية ، حيث تتناسب سرعة التخلل طرديًا مع قطر القصبات . وعموماً .. فكلما ازداد تعمق الزيت داخل القصبات ، ازدادت القوة اللازمة لتخلله .

العوامل التى تحكم تخلل المبيدات داخل الجهاز القصبى

١ – نوع المبيد

لوحظ أن النيكوتين وغيره من المبيدات القابلة للبخر يظهر تأثيراً إبادئًيا سريعاً عن طريق الفتحات التنفسية عكس الديرس الذى يظهر تأثيراً أكبر على الجليد .

٢ – نوع المستحضر

تسلك المبيدات الموجودة فى الحالة الغازية طريقها خلال الجهاز التنفسى بسهولة . أما الموجودة على الحالة السائلة ، فيمكنها دخوله خلال الفتحات التنفسية . ويحكم انتشارها داخل جسم الحشرة خواص السائل الطبيعية ، كالتوتر السطحى ، ودرجة اللزوجة ، كما سبقت الإشارة .

٣ – نوع الحشرة

وجد أن للذباب والمن حساسية خاصة لدخول المبيد عن طريق الجهاز التنفسى أكثر منه فى حالة نحل العسل الذى يملك جهاز محسن لقفل الثغور التنفسية .

ملحوظة

تتمكن بعض المبيدات الموجودة فى صورة مساحيق من الدخول للجهاز القصبى فى الأجزاء اللينة من القصبات الهوائية (مثل زرنيخيت الصوديوم الذى ينجح فى الاختراق أثناء طيران الجراد) . ومتى امتلأ الجهاز التنفسى بالمبيد ، سواء على حالة محاليل أم زيوت أم أبخرة ، فإنه قد ينتشر خلال القصبات إلى دم الحشرة ، كما يؤدى إلى ذوبان الدهن فى الأنسجة المحيطة بالجهاز التنفسى .

دخول السموم المعدنية عن طريق القناة الهضمية

Entry of stomach poison via alimentary canal

تعتبر المعدة الوسطى المكان الرئيسى لامتصاص المبيدات الحشرية ، كما أنها الجزء الوحيد فى القناة الهضمية غير الكيتينى . وهناك كثير من الخطوط الدفاعية للحشرة التى تعمل على إبطال مفعول السموم التى تم تناولها عن طريق الفم .. ومن أهم هذه الوسائل :

١ – تجنب الطعام **Avoid the Food**

وهو أول الخطوط الدفاعية فى الحشرة ضد السموم المعدية . ويحدث نتيجة قدرة الحشرة على اكتشاف الرائحة أو الطعم غير المستساغ . وقد وجد أن يرقات الذباب المنزلى تتجنب الطعام المسمم بالكومارين Coumarin ، فى حين أن بعض الحشرات ، مثل نحل العسل ، لا تتأثر برائحة مخلفات BHC ذات الرائحة القوية .

٢ – رفض الطعام **Refuse to eat**

ويمثل خط الدفاع الثانى ، حيث ترفض الحشرة تناول الطعام المسمم بكمية كافية . فقد لوحظ أن

يرقات Euxoa تتجنب التغذية على المجموع الخضرى المسمم بزرنيخات الصوديوم ، كما أن الجراد الرحال يرفض التغذية على الطعام المسمم بزرنيخات الصوديوم أو أخضر باريس .

٣ - الإرجاع Regurgitiation

يتم طرد الطعام المسمم بالقيء Vomiting . ويرجع ذلك إلى منع الانقباض الطبيعى للعضلة العاصرة الأمامية فى المعدة الوسطى . ويظهر ذلك فى يرقات Euxoa التى تناولت الطعام المسمم بزرنيخيت الصوديوم ، بينما لم يظهر هذا التأثير على يرقات Pieris brassicae. وتمنع إضافة المواد المسكنة الهضمية Digestive sedatives للسموم المعدية قىء السم أو إرجاعه . وقد وجد أن بعض مشتقات الكربونات Bismuth subcarbonate تزيد من فاعلية زرنيخات الرصاص على حشرة Popillia .

٤ - الإسهال Diarrhoea

قد يعمل على التخلص من السم بسرعة قبل أن يتم امتصاصه . وتختلف السموم المعدية فى قدرتها على إحداث الإسهال حسب قابليتها للذوبان فى الماء . فأكسيد الزرنيخ وفلوريد الصوديوم أقوى من زرنيخات الرصاص ، وذلك لشدة قابليته للذوبان فى الماء ، وبالتالى زيادة القدرة على الإسهال . وقد لوحظ أن تناول كمية كبيرة من الزرنيخ الذائب الذى يؤدى إلى تحلل البلازما Plasmolytic ، أو قد يؤدى إلى زيادة إفراز سوائل المعدة ، مما يسرع فى التخلص من السم عن طريق الإسهال .

٥ - الغشاء حول الغذائى Peritrophic membrane

قد يمر الروتينون خلال القناة الهضمية ليرقات Spodoptera دون امتصاص للسم . وقد لوحظت نفس الظاهرة مع مركب Phenothiazine فى الصراصير . وقد يرجع ذلك إلى أن الجزئيات الكبيرة من السم قد تبقى أو تستقر مع الغشاء حول الغذائى .

٦ - قدرة المعدة على هدم المبيد Stomach that destroy toxicant

لبعض أنواع الحشرات القدرة على هدم المبيد داخل المعدة . فقد وجد أن يرقات Prodenia eridania تحلل البيرثرين فى القناة الهضمية وأنسجة الجسم الأخرى بمعدلات كافية لإبطال تأثيره .

٧ كفاءة أنابيب ملبيجى Efficency of malpighian tubules

قد تمثل أنابيب ملبيجى أحد العوامل ذات الكفاءة العالية فى إزالة السم الممتص ، فقد وجد أنه عند تغذية الصرصور بسم زرنيخيت الصوديوم أن ١٢٪ من الزرنيخ المقدم مترسب فى أنسجة الجسم قبل الموت .

٨ - درجة حموضة المعدة PH of stomach

لدرجة حموضة المعدة تأثير هام على معدل امتصاص السموم المعدنية غير العضوية التى تعامل عادة

فى صورة غير ذائبة لمنع غسلها بفعل المطر أو الندى . ومن الضرورى أن تتحول هذه السموم إلى الصورة الذائبة داخل القناة الهضمية حتى يتم امتصاصها وإحداثها للفعل السام . والزرنيخات عبارة عن أملاح ضعيفة الحامضية . ويرجع التأثير الحمضى فى القناة الهضمية إلى انطلاق أحماض الزرنيخ . ومن المعروف أن الحمض الرئيسى فى القناة الهضمية للحشرات يختلف عن الثدييات ، فهو عبارة عن حمض الفوسفوريك فى الحشرات ، بينما يمثل حمض الأيدروكلوريك فى الثدييات الحامض الرئيسى للمعدة . ولذا .. فإن المعاملة بزرنيخات الرصاص تؤدى إلى تكوين فوسفات رصاص غير ذائبة ، وحامض الزرنيخ الذائب . وعليه .. فإن درجة السمية النسبية لزرنيخات الرصاص والكالسيوم والماغنسيوم ضد تسعة أنواع من الحشرات الآكلة للمجموع الخضرى تتناسب طردياً مع المستوى الذى يتحول فيه الزرنيخ إلى الصورة الذائبة ، والذى يتوقف على درجة حموضة القناة الهضمية .

وتقل سمية الزرنيخ الذائب حينما يكون فى صورة أيونات زرنيخ قابلة للتفكك بالمقارنة بزيادة سميته عندما يكون فى صورة أحماض غير قابلة للتفكك . ويرجع ذلك إلى انخفاض الامتصاص فى الحالة الأولى ، وزيادته فى الحالة الثانية . وقد أظهرت التجارب أن زرنيخيت الصوديوم ، وأخضر باريس ، وفلوسليكات الصوديوم ، وفلويد الصوديوم تتميز بسمية ضعيفة لمعظم يرقات حرشفية الأجنحة ، والتى تكون درجة حموضة القناة الهضمية فيها ما بين ٩,٢ ــ ٩,٧ وفى هذه الحالة يتوقع أن يكون الزرنيخ فى صورة أملاح قابلة للتفكك . وعلى العكس من ذلك .. ترتفع سمية هذه المركبات فى الجراد الرحال الذى تصل درجة حموضة القناة الهضمية فيه إلى ٦,٨ . وفى هذه الحالة يكون الحمض الأساسى فى صورة غير قابلة للتفكك .

الفصـــل الثـــانى

بعض المعلومات الأساسية المتعلقة بسمية المبيدات على الحشرات والثدييات

أولاً : مجالات علم دراسة السموم .
ثانياً : الفعل الدوائى والسام لبعض السموم الهامة .
ثالثاً : الفعل المتخصص للمبيدات الحشرية .
رابعاً : أعراض التسمم بالمبيدات الحشرية .
خامساً : كيفية إحداث القتل .
سادساً : تتابع حدوث التسمم حتى الموت .
سابعاً : المعلومات الكيميائية الواجب معرفتها ووضعها فى الإعتبار .
ثامناً : ميكانيكية إحداث الأثر السام .

الفصـــل الثانـــى

بعض المعلومات الأساسية المتعلقة بسمية المبيدات على الحشرات والثدييات

أولاً : مجالات علم دراسة السموم Scope of toxicology

مما يثير الجدل فى الوقت الحالى ــ كما كان فى السنوات العشرين السابقة ــ طبيعة المشتغل بعلم السموم Toxicologist ، وهذا يرجع فى المقام الأول إلى خصوبة واتساع مجالات علم السمية ، حتى أصبح يتناول جميع المواد الكيميائية ، ولم يعد قاصرًا على الأدوية فقط . ولكل وجهة نظرها فى تحديد هوية كل فرد داخل حدود هذا البحر الواسع من المعرفة . ونتيجة لهذا الوضع الغريب نجد من يطلقون على أنفسهم علماء التوكسيكولوجى فى كليات الزراعة والطب والصيدلة والطب البيطرى .. إلخ ، بصرف النظر عن المجالات الحقيقية للتخصص ، مما يؤدى لتداخل ، بل ومناقشة غير مطلوبة فى بعض الأحيان . وهناك العديد من أوجه النشاط المختلفة والمتعددة للعاملين فى مجال التوكسيكولوجى ، ولعل أبرزها ما يدخل فى نطاق الطب الحيوى Biomedical area ، والتى تتناول التأثيرات السامة للأدوية وغيرها من المواد الكيميائية ، وتحديد درجة أمان أو ضرر هذه الكيميائيات قبل السماح بتداولها فى الأسواق . علاوة على ذلك .. يختص التوكسيكولوجيون بتحديد وتعريف وتقنين الضرر النسبى لعامة الناس ، أو هؤلاء الذين يتعرضون من خلال المهنة للسموم . وهذه المسئولية تقع على عاتق القطاع الخاص والحكومى لتحديد الوسائل والضمانات الكفيلة بحماية الناس من خطورة الكيميائيات بجميع أنواعها ، بما فيها المبيدات والأدوية ، مع ضمان نقاوة الهواء والمياه ، ونظافة وخلو المواد الغذائية والأدوية وغيرها من مخلفات السموم . ومن المجالات الهامة للمشتغلين بهذا العلم قياس مدى الضرر لهذه المواد ، وكذلك كشف وتطوير السموم المتخصصة الفعل التى تقضى على الآفات المستهدفة ، دون الإضرار النسبى بالكائنات الأخرى النافعة

وتأتى على قائمة مهام التوكسيكولوجيين ، سواء العاملين فى مجال البحث العلمى الأكاديمى أو فى المجال التجارى أو الصناعى أو الحكومى ، القدرة على التنبؤ بما قد يحدثه المركب من أضرار على الناس ، أى أن مهام هؤلاء العلماء تتركز فى القدرة على تعريف حدود الأمان للمركب الكيميائى .

ثانيًا : الفعل الدوائى والسام لبعض السموم الهامة

لاقت دراسة الفعل السام لبعض السموم الهامة اهتمام العديد من الباحثين بدرجة كبيرة . وفى بعض الحالات تتوافر المعلومات عن مكان وكيفية إحداث الأثر السام ، وكيفية الامتصاص والتوزيع ، وكذا إخراج هذه المواد . وهذا يرجع لأهمية وعلاقة هذه المواد بالصحة العامة ، مما أدى إلى أن نطلق عليها مركبات ذات أهمية اقتصادية .

وتمثل أماكن دخول السم أهمية كبيرة فى تحديد درجة وسعة الأثر السام ، سواء فى الإنسان أو الحيوان . ومن الثابت أن السموم الهامة تحدث تأثيرها الضار بعد امتصاصها وتوزيعها فى تيار الدم . وهناك بعض المركبات ــ وإن كانت قليلة ــ تحدث تهيجًا ، ومن ثم يجب أن يؤخذ فى الاعتبار تأثيرها عند ملامسة الجلد كمرحلة ثانية . وتحدث السموم فعلها عن طريق إحداث تغيير فى النشاط الفسيولوجى والبيوكيميائى للأجهزة المختلفة ، والأعضاء ، والخلايا الجسمية .

وتتأثر طريقة دخول السموم إلى الجسم لحد كبير بطبيعة التعريض Nature of exposure ، حيث يؤدى استخدام سوائل الرش والأيروسولات فى الوسط إلى زيادة الخطر الناتج عن الامتصاص خلال الجهاز التنفسى . ويتأثر الامتصاص بدرجة ملحوظة بالخواص الطبيعية للمركب نفسه . وعندما يكون طريق الدخول من خلال الجهاز الهضمى (المعوى) ، فإن المركبات ذات القدرة العالية على الذوبان فى الماء ، مثل : الزرنيخات ، والإستركنين ، والثاليوم تصبح أكثر خطورة . ويعتمد الامتصاص عن طريق الجلد على درجة ذوبان المركب فى الدهون . وتعتبر نسبة ذوبان المركب فى الدهون إلى الماء Fat: water عاملاً محددًا للامتصاص فى المعدة ، وكذلك الانتقال مع تيار الدم .

من أولى أساسيات عالم السموم Toxicology أنه لاتوجد مادة سامة بجميع التركيزات ، ولكن التسمم يحدث فقط عندما يصل التركيز للحد الحرج Critical داخل الخلايا ذات الأهمية الحيوية . وعلى أى حال .. فإن السم ذا الأهمية الاقتصادية يحدث تأثيرات ضارة بدرجة تتوقف على معدل الامتصاص ، بالمقارنة بمعدلات فقد السمية أو التخلص من السم وطرده ، وكذا سميته الأصلية ، وأخيرًا .. الحالة الفسيولوجية للكائن الحى .

والتسمم Poisoning قد يكون حادًّا Acute ، أو متأخرًا Delayed ، أو تحت حاد Subacute ، أو مزمنًا Chronic ، وهذا يتوقف على شدة وطول فترة التعرض ، وكذا حساسية الأنواع ، فقد تخزن

كميات من ال.د.د.ت فى الجسم ، وبكمية تحدث قتلا حادا عندما يتعاطاها الكائن الحى ، وهذا يمثل حقيقة ما يحدث مع مركبات الرصاص وغيره من المواد الأخرى . أما المبيدات الفوسفورية العضوية والنيكوتين فتحدث أقصى تأثير ضار عندما تمتص بكميات كبيرة خلال فترة وجيزة من الامتصاص . وفى المقابل لا يحدث أى تأثير معاكس عندما تمتص بكميات قليلة خلال فترة طويلة نسبيًا . وبالإضافة إلى ذلك .. فإن مجموع الأضرار الصغيرة المتكررة قد يحدث فى النهاية ضررًا خطيرًا للعضو أو الخلية الجسمية . ولقد و جد أن خلايا الجسم الأكثر تطورًا ، مثل الموجودة فى الجهاز العصبى المركزى ، أو الطرف ، أو توصيلات القلب ، تكون أكثر حساسية لفعل السموم عن الخلايا الأقل تخصصًا ، مثل : خلايا العضلات ، والدهون ، والعظام . ولقد وجد مع العديد من المواد حدوث تأثير كلى ، مثل : تأخير النمو ، وتقليل النشاط الطبيعى ، وهذا التأثير قد لا يحدث عند معدلات الامتصاص التى تسبب تحلل وتحطيم جسيم للأنسجة . وهذا يوضح الحاجة للدراسات التوكسيكولوجية التكميلية ، مع الأخذ فى الاعتبار التغيرات التشريحية المرضية .

ولقد تأكدت مقدرة بعض الحشرات على تحمل الكميات الزائدة من مبيدات ال.د.د.ت ، وسادس كلورور البنزين ، والعديد من المواد غير العضوية ، مثل الزرنيخات ، بينما لم يثبت حدوث هذه الظاهرة بنفس الدرجة مع الحيوانات . وإذا أظهر السم تأثيرًا معنويًا ضارًا على نسيج أو عضو أو جهاز معين ، فإنه يسبب أحد التغيرات التالية : تنشيط Stimulaion ، أو تدهور Depression ، أو تحلل Degeneration .

ثالثاً : الفعل المتخصص للمبيدات الحشرية Specific action of insect poisons

واجهت محاولة ربط التأثير السام للمبيد بالفعل على مركز أو مكان معين داخل جسم الحشرة صعوبات بالغة ، لأن الفحص الهستولوجى للحشرات المسممة Poisoned insects لا يعطى عن طريق دراسة الأنسجة والأعضاء المصبوغة نفس الملاحظات التى نحصل عليها من الأنسجة الحية ، ولذلك فإن التغيرات المرضية التشريحية Histopathological فى بعض أعضاء جسم الحشرة قبل الموت مباشرة تشير إلى فعل ومكان التسمم الذى حدث فيه خلل وعدم انتظام فى عمليات التمثيل Metabolic dearrangement .

ولقد تأكد من حدوث تغيرات هستولوجية فى النسيج الطلائى المبطن للمعى الأوسط فى الحشرات التى تناولت غذاءً مسمماً بالزرنيخات ، أو الزرنيخيت ، أو الفلوريد ، أو الفلوروسليكات ، حيث إن هذه الخلايا ضرورية جدًا لعمليات الهضم والامتصاص ، مما يمكن معه القول بأن موت الحشرة فى هذه الحالة هو نتيجة لتتابع تحطيم هذا النسيج . ويحدث الضرر كذلك إذا حقن الزرنيخيت فى فراغ جسم الحشرة . وبالمثل تشير التغيرات فى المخ أو العقد العصبية فى الحشرات التى عوملت بأحد السموم العصبية ، مثل : البيرثرينات ، والثيوسيانات إلى أن هذه

الأنسجة هى المكان الحقيقى لفعل السموم True site .

ولا يمكن إثبات حدوث الفوضى فى ترتيب الأنسجة أو التعطيل الفورى بعد تعاطى السم بالفحص الهستولوجى . ويتطلب إثباته استخدام الطرق الفسيولوجية لمعرفة أين وكيف يسلك الحيوان المسمم أو النسيج الذى تأثر بالسم سلوكاً غير عادى ، كما يمكن استخدام الطرق البيوكيميائية لتوضيح درجة تأثر العمليات الحيوية الكيميائية بالسم . ويمكن إثبات التغيرات المرضية بعد حدوث التسمم مباشرة فى الألياف العصبية ، والتى تؤدى إلى إفساد التركيب الدقيق للسيتوبلازم والأغلفة بالفحص تحت الضوء المستقطب Polarized light .

ومن المستحيل القول أن المركب له فعل أساسى واحد حتى يحدث التسمم ، لأن العمليات الحيوية عديدة جدًّا ، ويتوقف بعضها على الآخر . ويجب أن يوجه المشتغلون بالأمراض اهتماماتهم ــ وبدقة ــ للتغيرات الواضحة التى تحدث فى بعض الخلايا والأنسجة ، أما الفسيولوجيون ، فعليهم التركيز على ما يفسد وظائف بعض العمليات الحيوية ، كما يجب أن يتناول المشتغلون بعلوم الكيمياء الحيوية تثبيط بعض الأنظمة الإنزيمية بواسطة السموم المختلفة . وإثبات التأثير على تثبيط نشاط الإنزيمات ليس نهاية المطاف فى إلقاء الضوء على فعل المبيدات . ويمكن الحصول على هذه المعلومات مع التجهيزات التى تنزع فيها الإنزيمات من الأنوية والسيتوبلازم ، أو الجدار الخلوى . لذا من الضرورى أن نوجه الاهتمام لاكتشاف المواضع أو المجاميع النشطة ، أو معرفة ما إذا كان هدمها أو تعطيلها يحدث التأثير .

ومن الناحية العملية ، فإن التوكسيكولوجى يتعلق ويرتبط بالمواد ذات السمية العالية ، كما يشتمل على المواد التى تحدث تأثيرات سامة وضارة إذا ما استخدمت بتركيزات عالية ، مثل : كلوريد الصوديوم . وفى دراستنا هذه سنتناول المواد التى تستعمل بجرعات تتراوح بين ٠,١ ــ ٢٥ ملليجرام/كيلوجرام من وزن الجسم ، وهى التى تمثل لو وزعت بالتساوى ٠,١ ــ ٢٥ جزءاً فى المليون ppm. وهذا التصور يكون صحيحاً لو كان السم ذا طبيعة تخصصية ، مما يستبعد ارتباطه بأحد مكونات الجسم الموجودة بوفرة ، أو فى حالة إحداثه تحللاً فى أحد مكونات الجسم الموجودة بكميات ضئيلة وضرورية لمقومات الحياة . وفى العادة فإنه مع الجرعات التى تكون كافية فقط لإحداث القتل ، فإن السم يهاجم مكوناً واحداً فقط من مكونات الجسم وأما فى الجرعات العالية ، فإن السم قد يؤثر على أكثر من مكون واحد . وهنا يبرز سؤال ، وهو لماذا يملك السم هذه الخاصية ؟ وعلى سبيل المثال .. لماذا يحدث غاز الخردل ألكلة Alkylation للحمض الأمينى Guanine الخاص بالأحماض النووية ، بينما تعمل المركبات الفوسفورية العضوية على فسفرة الحمض الأمينى Serine لإنزيم الكولين إستريز . ويبدو التفسير فى منتهى الصعوبة ، خاصة مع التفاعلات الهامة التى تحدث مع الجرعات العالية . وتحتوى المراجع على العديد من الأبحاث التى تناولت أثر الجرعات العالية من المبيدات الكلورينية والفوسفورية عندما وضعت مع ، أو فى تجهيزات

الأنسجة . وكل هذه التأثيرات مجرد علامة على طريق الدراسة ، لدرجة أنه من الصعوبة بمكان أن تحدد أى التركيزات يكون قليلاً لدرجة لا تحدث تسمماً . وعموماً .. يجب ألا تزيد عن ١٠٠ ضعف للتركيزات السامة فى الداخل in Vivo ، مع افتراض حدوث توزيع متجانس داخل أعضاء الجسم . وهذا يعنى أن المركبات ذات الوزن الجزئيى ٢٥٠ ، والتى يساوى فيها LD50 ١ ملليجرام/كيلو جرام يكون الحد الأقصى للتركيزات العالية منه مساوياً ٤, ملليمول ، وهذا يتطلب إثبات وجود تركيز أقل من ذلك بمقدار ١٠٠ مرة ، وكذا إثبات أن الحيوانات التى ستعامل بالـ LD50 ستتأثر أجهزتها الداخلية إلى حد كبير . ويمكن تدعيم هذا الافتراض لو أثبتنا أن المشابهات غير السامة لهذا المركب عندما تستخدم بنفس الجرعات لا تحدث أى أثر ضار على الأجهزة التى أضيرت مع المركب محل الدراسة .

رابعاً : أعراض التسمم بالمبيدات الحشرية Symptomatology by insecticides

يعطى تقسيم المبيدات الحشرية ــ تبعاً لكيفية عملها ــ تصوراً لا بأس به عن الأعراض المنتظر حدوثها عند التسمم بها . ومن الصعوبة محاولة معرفة المركب من أعراض التسمم ، أو حتى قصر مجموعة من الأعراض على مجموعة من المبيدات ، فقد تؤثر حالة الحشرة وطورها على الأعراض . فاليرقة تختلف عن الحشرة الكاملة حتى لو تعرضتا لنفس المبيد . كما أن طريقة دخول المبيد من العوامل المحددة لأعراض التسمم ، فلا وجه لمقارنة الأعراض السريعة للمدخنات والسموم بالملامسة بتلك الأعراض الناتجة عن السموم المعدية .

ويمكن تقسيم المدخنات تبعًا للأعراض التى تحدثها :

(أ) سموم مخدرة Narcotic poisons : مثل CCL4 ، CS2 ، HCN ، وهى تمتاز بقدرتها على الذوبان فى الدهون .

(ب) سموم مهيجة Irritant poisons : مثل الكلوروبكرين ، وبرومور الميثايل ، وثانى أكسيد الكبريت . وتمتاز بإطلاقها للأحماض داخل الأنسجة المتأثرة .

وهناك الكثير من المبيدات بالملامسة ، مثل : الثيوسيانات ، والبيرثرينات تحدث تأثيرًا مخدرًا أو صدمة عصبية للحشرة Knock down ، وتشابه الأعراض التى تلاحظ فى الحشرات تحت تأثير الأبخرة المخدرة مع أعراض نقص الأكسجين Anoxia ، والتى تؤدى إلى تكتل كروماتين أنوية الخلايا العصبية للحشرات المخدرة بالزيوت أو البيرثرينات .

ومن مميزات السموم العصبية قدرتها على إظهار الأعراض فى أربع مراحل هى :

(أ) المرحلة الأولى : التهيجات Excitation

(ب) المرحلة الثانية : الارتجافات (التشنج) Convulsions

(جـ) المرحلة الثالثة : الشلل Paralysis

(د) المرحلة الرابعة : الموت Death

وتظهر المدخنات المخدرة ثلاث مراحل من الأعراض فقط هى : التهيجات ـــ الشلل ـــ الموت ، بينما لا تظهر مرحلة الشلل مع المدخنات المهيجة . وتظهر مرحلة الشلل باستخدام السموم العصبية بصورة سريعة وواضحة على هيئة :

(أ) شلل ارتخائى Flaccid paralysis : أى ترتخى العضلات نتيجة الشلل ، كما فى حالة الروتينون .

(ب) شلل انقباضى Tetanic paralysis : أى تنقبض العضلات فى مكان العنق والفك نتيجة الشلل ، مثل الـ د.د.ت .

وهناك مقياس آخر للأعراض فى السموم التنفسية ، وهو مقياس التنفس .

تأثير المبيدات الحشرية على معدل التنفس فى الحشرات

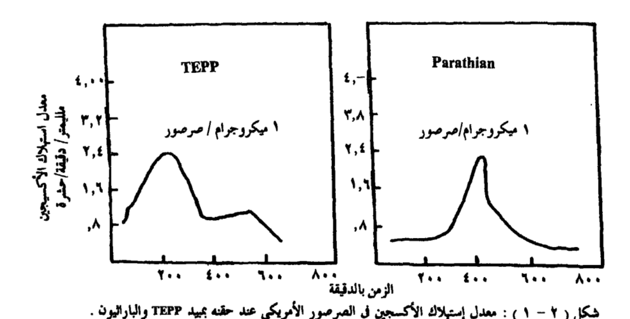
Effect of insecticides on respiratory rate of insects

وجد أن السموم العصبية ، مثل : الـ د.د.ت ، والميثوكسى كلور ، واللندين ، و TEPP ، والبيرثرينات ، والنيكوتين كلها تسبب زيادة سريعة وواضحة فى معدل استهلاك الأكسجين . وفى حالة التوكسافين ، والكلوردان ، والهبتاكلور ، والألدرين ، والديلدرين ، والباراثيون يلاحظ أن فترة الزيادة السريعة فى معدل استهلاك الأكسجين تسبقها فترة خمول تستمر من ٣٠ دقيقة إلى ٦ ساعات ، بينما يسبب سيانيد الأيدروجين والثيوسيانات انخفاضاً سريعاً ومستمرا فى معدل التنفس . وفى حالة الروتينون والرانيا ، فإن هذا الانخفاض يسبقه ارتفاع فورى بسيط فى معدل التنفس . وعندما تبدأ مرحلة الشلل ينخفض معدل استهلاك الأكسجين فى جميع الحالات السابقة ، بينما يستمر إنتاج ك أ٢ باستمرار وبمعدل متزايد أو ثابت ، مؤديًا إلى زيادة معامل التنفس . وعند تحديد الجرعة السامة يجب أن يؤخذ التأثير الفورى فى الاعتبار ، لذا يفضل اختيار جرعة متوسطة من السم شكل (٢ - ١) .

تأثير المبيدات الحشرية على حركة قلب الحشرات

Effect of insecticides on heart action of insects

من المحتمل أن تكون الحركة الذاتية Automatism فى قلب الحشرات عضلية المنشأ Myogenic ، ولا يحكمها أى تأثير عصبى ، حيث إن القلب يستمر فى الانقباض حتى بعد موت الحشرة ، أو بعد فصله من الحبل العصبى البطنى ، ومع ذلك .. فإن معدل Rate ومدى Amplitude النبض Beat يخضع للتحكم العصبى . ويعمل الأسيتايل كولين على تزايد نبض القلب فى الصرصور ، ويظهر الشلل نتيجة لاستخدام الأتروبين . وهناك نظرية تشير إلى أن الإسراع فى نبض القلب يحكمه النظام



شكل (٢ - ١) : معدل إستهلاك الأكسجين فى الصرصور الأمريكى عند حقنه بمبيد TEPP والباراثيون .

الكولينى Cholinergic accelerator . ويتم تنبيه القلب لبداية النبض باستخدام مادة الأدرينالين . كما يتوقف القلب عن العمل بالمعاملة بمادة Ergotamine ، ولذا يقال إن عمل القلب ينظم بواسطة النظام الأدرينالينى المحدد للضربات القلبية Adrenergic pace maker . وقد أظهرت المبيدات الحشرية تأثيرًا واسعًا على معدل ضربات القلب .. فمثلاً :

١ ــ يؤدى السم العصبى Anabasine إلى زيادة معدل نبض القلب فى حشرة Nematus إلى أربعة أضعافه ، هذا إذا كان الحبل العصبى للحشرة سليماً . وتنخفض هذه الزيادة أو تنعدم إذا تأثر الحبل العصبى أو تم إتلافه .

٢ ــ يعمل الباراثيون والنيكوتين على زيادة معدل النبض Pulsation rate فى قلب حشرة Stenopelmatus المعزول ، وليس للـ د.د.ت أى تأثير على قلب هذه الحشرة .

٣ ــ عند معاملة السموم العصبية ، مثل : البيرثرين ، والنيكوتين على الصرصور لوحظ حدوث شلل فى الزوائد والأجزاء الطرفية قبل توقف القلب بفترة طويلة .

٤ ــ عند معاملة المدخنات ذات الصفة التخديرية (مثل رابع كلوريد الكربون) على المن يحدث الشلل الكامل للجسم خلال دقيقة واحدة ، وقد يستمر نبض القلب لمدة ١٥ دقيقة بعد المعاملة . وباستخدام مواد غير مخدرة ، مثل : الفورمالدهيد ، لا يتوقف القلب عن العمل إلا بعد ساعة من حدوث الشلل . وعند معاملة يرقات Ephestia برابع كلوريد الكربون تحدث زيادة فجائية فى معدل نبض القلب ، يعقبها انخفاض فى معدل النبض بصورة ثابتة .

٥ ـ المركبات التى تسبب انخفاض معدل التنفس ، مثل : الروتينون ، وحمض الأيدروسيانيك تسبب انخفاضاً فى معدلات نبض القلب .

٦ ـ هناك كثير من المركبات تحدث تأثيرات أو تغيرات فى معدل نبض القلب عند حقنها داخل جسم الحشرة ، حيث تسبب خللاً فى التوافق الزمنى لحركات الانقباض Synchronization ، أو قد تسبب انعكاسات فى نبض القلب . وفى بعض الحالات قد يتوقف القلب عن النبض ، ثم يستعيد نشاطه بعد فترة قصيرة . وعموماً .. فإن التوقف الكامل لنبض القلب لا يظهر كتأثير فورى للمعاملة بالمبيدات ضد الحشرات .

٧ ـ أظهرت المبيدات الكلورينية والفوسفورية العضوية تأثيرًا ضعيفاً على نبض القلب بالمقارنة بغيرها من المبيدات .

٨ ـ تعتبر مركبات الروتينون والداى نيترو من المبيدات التى تظهر تأثيرًا واضحاً على قلب الحشرات السليمة ، حيث يبطىء الروتينون من نبض القلب بالتدريج . أما الداى نيترو ، فهى تنبه نبض القلب أولاً ، ثم يزداد النبض بشكل غير طبيعى ، ثم يتوقف نبض القلب بشكل فجائى .

خامساً : كيفية إحداث القتل Mode of Killing

من الطبيعى أن أى كائن حى يمكن أن يقتل ميكانيكيًا . وجميع أنواع القتل ما هى إلا صور من الخلل ، حيث إن الكائنات الحية تتركب من نظام مدروس ومحكوم بقدرة الخالق « سبحانه وتعالى » ، مما يجعل مكوناته العضوية وغير العضوية تعمل بنظام دقيق يؤدى إلى استمرار الحياة ، مثل : عمليات تخليق مصادر الطاقة ، وكذا تخليق مكونات الجسم والحركة وأجهزة التناسل . وكل هذا يتوقف على النظام المتكامل والفعل المشترك لكل هذه المكونات المنظمة . وتختلف الكائنات عن بعضها فى اختلاف أماكن وسبل الخلل التى تؤدى إلى الوفاة فى كل منها . فمثلاً تتمكن بعض الحشرات من الحياة حتى لو قطعت الرأس ، وكذلك تتحمل الخنق لعدة أيام ، ولكن معظم الكائنات يحدث لها اضطراب وخلل مميت بأى من الطرق الثلاث (الميكانيكية والطبيعية والكيميائية) . والتقسيم الثلاثى لكيفية القتل قد يكون فى بعض الأحيان عشوائيا ولكن يؤدى الغرض المطلوب لحد ما . فالقتل الميكانيكى Mechanical يعنى تحطيم الكائن كما يحدث عند قتل الذباب بالمضرب ، أو بالنار ، أو بالهرس ، أو بالمواد الخداعية ، مثل الطعام الخادع Tangle—Food ، والبولى بيوتينات ، وكذلك بالمواد الكاشطة Abrasives ، مثل : المساحيق الخاملة . أما القتل الطبيعى Physical ، فهو يعنى المواد التى تسبب القتل عن طريق تداخلها مع مكونات الجسم بطريقة طبيعية وليست كيميائية ، مثل المدخنات ، والمذيبات العضوية ، والتى يعتقد أنها تسبب القتل عن طريق

إحداثها لتحورات ضارة فى النظام الدهنى الحيوى Lipid biophase ، وكذلك مشتقات السيليكا Silica aerogels التى تدمص دهون الكيوتيكل ، وتؤدى إلى إحداث الجفاف Desication . ومن أهم السمات المميزة للسموم الطبيعية : اعتمادها إلى حد ما على التركيب الدقيق ، ووجود درجات بسيطة من التخصص ، وتتشابه أعراضها بالرغم من اختلافها فى المجموعة الكيميائية ، وهى تتساوى فى انخفاض الأثر السام الناتج عنها ، وكذا حدوث التأثيرات العكسية ، حيث يمكن أن يشفى الكائن الحى بعد معاناته لوقت ما .

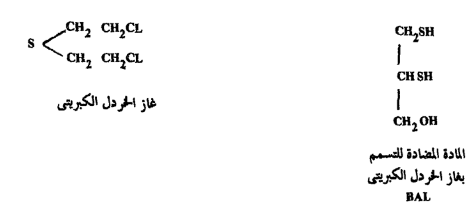
ومن أكثر المواد جذباً للاهتمام والدراسة للعديد من الكيميائيين والبيولوجيين تلك المواد التى تحدث القتل الكيميائى عن طريق تفاعلها بدرجة عالية من التخصص مع مكونات الجسم ، وهذا القسم يشمل معظم المبيدات الحشرية . وفى بعض الحالات تشتمل أهم التفاعلات الكيميائية على تكوين رابطة تعاونية ، كما فى الهيدرازينات التى تتفاعل مع فيتامين ب٦ (البيريد وكسال فوسفات) لتتكون قاعدة « شف » Schiff base ، وكذا مع الكربامات التى تحدث كريمة لإنزيم الكولين إستريز . وفى بعض الحالات الأخرى قد تتكون روابط ضعيفة ، مثل الروابط الأيونية ، وروابط فاندرفالس ، أو رابطة الأيدروجين . ولكن وفقاً للتخصص الجزئى للتفاعلات السالفة الذكر يمكن أن نقسم الفعل الكيميائى بوضوح تام كما يحدث مع مثبطات الإنزيمات العكسية ، مثل : المالونات ، والمواد العضوية الأخرى.. وفى بعض الحالات يصعب تقسيم الأثر السام كما فى الأيدروجينات الكلورينية التى يبدو أنها تحدث تحويرات متخصصة للمشتقات الكهربية لمكونات العصب ، والتى يعتمد حدوثها على النشاط والتركيب الكيميائى للمركب نفسه .

سادساً : تتابع حدوث التسمم حتى الموت

The causal chain leading to death

من المحتمل أن العالم الفرنسى Claude Bernard أول من أثبت أن السموم تسبب القتل عن طريق تفاعلها وتداخلها مع مكونات الجسم الحيوية لاستمرار الحياة . ففى منتصف القرن الماضى وجد هذا العالم أن النبات المسمى Curare ، والموجود بوفرة فى جنوب أمريكا يحدث أثره السام عن طريق إيقاف عمل الموصلات العصبية العضلية Neuromascular junction ، وأن أول أكسيد الكربون يتفاعل مع الدم ليوقف ويثبط مقدرته على حمل الأكسجين . ومن مفهوم حدوث مجموعة من الأعراض البالغة التعقيد أصبح تفسير تداخل السم مع مكونات الجسم أمراً مقبولاً وحاسماً ؛ مما دعا الباحث لمحاولة الكشف عن مكان ونوع الضرر البيوكيميائى Biochemical Lesion . ولقد تم ذلك عام ١٩٣١ بواسطة العالم Rudolph Peters الذى أثبت أن مخ الحمام الطائر الذى يعانى من نقص الثيامين غير قادر على أكسدة البيروفات ، لأن الإنزيم المسئول عن هذه العملية ، وهو Pyruvic—Oxidizing enzyme يحتاج للثيامين كعامل مساعد . واستمراراً لهذا المفهوم أوضح أن الضرر البيوكيميائى الذى يحدث فى حالات التسمم بالمركبات الزرنيخية وبغاز الخردل ناتج من تفاعلهما مع مجاميع الكبريت

الأيدروجينية Sulfhudryl . ومن هذا الكشف تم تجهيز مادة مضادة لهذا الفعل السام ــ Antidote ضد غاز الخردل . ويمثل مضاد التسمم المصدر البديل لمجاميع SH التى سيتفاعل معها الغاز ، كما يتضح من التركيب الكيميائى .



ولقد أحدث هذا الكشف مفاجأة كبيرة جدًّا فى الوسط العلمى ؛ مما دعا إلى ظهور العديد من النظريات والاكتشافات التى أدت إلى ترسيخ مفهوم أن التأثير الضار للعديد من الأدوية والفيتامينات والسموم الأخرى يرجع إلى تفاعلها مع الأنظمة الإنزيمية . والآن أصبح من الصعوبة بمكان تجاهل أماكن الضرر البيوكيميائية كشىء بديهى لابد من معرفته . ومما يكمل الصورة ضرورة معرفة أو الكشف عن أماكن التأثير الفسيولوجية Physiological lesions . ومازالت هذه الأماكن تحتاج لمزيد من الدراسة . ومن المقترح أن تتم دراسة هذه المواضع فى الحالات التى تتفاعل فيها المواد السامة مع مكونات أخرى خلاف الإنزيمات ، والتى لها علاقة بالوظائف الحيوية فيما يسمى بالنظام الخلوى المتكامل . ومن أحسن الأمثلة على ذلك : المركبات التى تؤثر على التوصيل العصبى .

ويجب أن ندرك مفهوم التخدير dormitive argument ، فقد شرح العالم Moliere أسباب حدوث النوم بواسطة الأفيون opium ، وأشار إلى أن هذا النبات يحتوى على مادة التخدير الأساسية . وهناك مثال آخر .. فلقد فسر فعل الفلوروخلات القاتل على الفئران عن طريق إيقاف عمل إنزيم الـ Aconitase . كما أن المركبات الفوسفورية العضوية تقتل الحشرات عن طريق تثبيط إنزيم الكولين إستريز ، وفى بعض الحالات يصبح من الصعب محاولة رسم تصور لتتابع حدوث القتل كنتيجة لتثبيط فعل هذا الإنزيم ، بالرغم من أن حدوثه مؤكد . وفى الجانب المقابل يمكن تتبع خطوات تسمم العديد من الثدييات بالمركبات الفوسفورية بالترتيب حتى حدوث الوفاة ، فمثلاً يحدث أولاً تثبيط لنشاط إنزيم الكولين إستريز ، ثم تراكم لمادة الأسيتايل كولين ، ثم حدوث تتابع فى خلل العضلات ، ثم فشل فى عملية التنفس يتبعها الموت ، نظراً لنقص الأكسجين فى المخ . أما فى الحشرات ، فيتم تثبيط نشاط إنزيم الكولين إستريز ، ويليه تجمع للأسيتايل كولين . وحيث إن التنفس يحدث بالانتشار السلبى Passive diffusion ، وحيث إن الحشرات تستطيع تحمل نقص الأكسجين ، فإن باقى

السلسلة يختلف عما ورد ذكره فى الثديبات ، وهذا الأمر مازال غير معروف حتى الآن . ويعتبر الأساس الوحيد الذى يمكن الاعتماد عليه لتفسير قتل الحشرات بفعل المركبات الفوسفورية العضوية من خلال تثبيطها لنشاط إنزيم الكولين إستريز هو ثبوت حدوث علاقات بين السمية وتثبيط نشاط إنزيم الكولين إستريز . وقد لاقت هذه العلاقة قبولاً من بعض العلماء ، مثل KLY ، ولكنها غير كافية فى نظر أشهرهم ، وهو العالم Chadwick .

سابعاً : المعلومات الكيميائية الواجب معرفتها ووضعها فى الاعتبار

Back ground chemistry

على المشتغل بعلم السموم فى أى من مجالاته الإلمام الكافى بالعديد من المعلومات الكيميائية ، خاصة تلك التى لها علاقة بالعمليات الحيوية التى تحدث داخل وخارج جسم الكائن الحى حتى يتمكن من تفسير الظواهر التى يلاحظها . ومن أهم هذه المعلومات :

١ – المعامل PKa

معظم المركبات ذات الأثر السام ذات طبيعة حامضية أو قاعدية ضعيفة ، ومن ثم فهى تتأين بشكل متتابع فى المحاليل المائية . وهذا التأين يكون محكوماً بثابت التشتت أو التفرق Dissociation Constant للمركب ، وكذلك تركيز أيونات الأيدروجين فى المحلول والأحماض القلوية هى تلك التى تتأين بسهولة وتعطى البروتونات ، وحتى على درجات الـ pH المنخفضة ، ومن هنا تكون لها قيم pka منخفضة (مثل حامض الخليك الثلاثى الكلور ٠,٧) أما القواعد القوية ، فهى تتأين بسهولة فى الوسط الحامضى العالى ، ومن ثم يكون لها pka عال ، مثل الإيثايل أمين (١٠,٧) .

وتأين حامض الخليك يحدث تبعاً للمعادلة التالية

ك يد٣ ك اا يد ⇌ ك يد٣ ك اا$^{-}$ + يد$^{+}$

وكما هو واضح ، فإن التفاعل عكسى ، ولابد أن تتجه مكوناته ناحية الاتزان ، وهنا يحسب ka ، وهو ثابت التفرق Dissociation constant ، من المعادلة .

$$ka = \frac{\text{تركيز ك يد٣ ك اا}^{-} \times \text{تركيز يد}^{+}}{\text{تركيز ك يد٣ ك اا يد}}$$

وطبيعى أن الكميات النسبية لأيون الخلات وحامض الخليك تتوقف على تركيز أيونات الأيدروجين ، ومن ثم يتم ضبط تركيز (يد$^{+}$) مع الوسيط الكيميائى المنظم Buffer ، ويعرف الـ pka على أنه اللوغاريتم السالب للـ ka ، حيث إن ka التى تساوى ١٠$^{-٦}$ تعنى pka =٦ . وفى المقابل ، فإنه عند ضبط حموضة pH المحلول حتى pka ، فإن تركيز الخلات يساوى تركيز حامض

الأحماض ، فمثلًا مادة الداى ميثايل أمين فى الماء تسلك تبعًا للمعادلة :

(ك يد٣) ٢ن يد + يد+ ⇌ (ك يد٣) ٢ن يد٢+

وهنا يمكن تطبيق المعادلة مباشرة . وقديماً استخدم الاصطلاح pkb للقواعد ، ولكن يمكن القول الآن إن pkb = 14—pka بعيدًا عن مجموعة الكربوكسيل ، فإن تأثيره يقل بسرعة . وعند إضافة مجموعة ك يد٢ واحدة ينتج حمض الكلوروبروبيونيك (٤,١ pka) . ويؤدى إدخال مجموعتين ك يد٢ إلى تغيير الـ pka إلى ٤,٥ .

أما القاعدية ، فتعنى القدرة على الارتباط بالبروتونات ، ويعنى الـ pka المنخفض فى هذه الحالة قاعدة ضعيفة ، ومن ثم يبدو أن التركيز العالى من البروتونات (حموضة منخفضة) يكون ضروريًا قبل أن تقوم القاعدة بالارتباط بالبروتونات . وتقلل المجاميع المحبة للإلكترونات القريبة من أماكن الارتباط Binding Sites من الصفات السالبة للمكان Site ، ومن ثم تضعف قدرته على الارتباط بالبروتونات ، وتضعف قاعديته .

وتبعاً لمعادلة Henderson—Hasselback ، فإنه من السهولة عندما تكون الحموضة أقل من pka بمقدار الوحدة ، سواء أكان مع الأحماض أم القواعد ، فإن ٩٠٪ يحدث لها تأين ، وبالعكس إذا كانت قيمة الحموضة أعلى بمقدار وحدة من الـ pka ، فإن ١٠٪ فقط لا يحدث لها تأين . وعندما تكون أعلى بوحدتين ، فإن ٩٩٪ لا تتأين .

وأهمية هذا العامل من الناحية التوكسيكولوجية تنحصر فى اختلاف الصور المتأنية وغير المتأنية فى درجة القطبية ، وبالتالى تختلف فى درجة التخلل والتوزيع فى الوسط . ومن المعروف أن درجة حموضة الوسط الفسيولوجى تكون غالبًا ٧ ، وعليه .. فإن القواعد ذات pka أكثر من ٧ تكون معظمها فى الصورة المتأنية ، وتسلك سلوكاً مختلفاً تماماً لتلك التى لها pka أقل من ٧ ، والتى يكون معظمها فى صورة غير متأنية . ولقد ثبت أنه يمكن تغيير الـ pka لأى مركب عن طريق عمليات إحلال كيميائى للمجاميع فى الجزىء .

٢ – الحموضة والقلوية Acidity and basicity

الأحماض كما هو معروف هى تلك المواد الكيميائية التى تطلق بروتونات (مثل أيونات الخليك ، ويعنى تأين ٥٠٪ من الحامض ، وهذه حالة خاصة . أما القاعدة الأكثر شمولًا ، فقد تم وضعها بواسطة Henderson-Hasslback

pH = pka- Log (protonated/unprotonated Form)

ومن مميزات استخدام الاصطلاح Protonated Form مع حامض الخليك ، والاصطلاح Unprotonated Form مع أيون الخلات أنه يمكن تطبيق هذه المعادلة مع القواعد ، علاوة على

الأيدروجين) . وكلما زادت قوة الحامض كلما ازداد ميله لطرد البروتونات . والأحماض الضعيفة يكون لها pka عال ، ولابد أن يعانى الوسط من نقص فى البروتونات (pH عال) قبل أن تتمكن هذه الأحماض من إطلاق بروتوناتها . ففى حالة حامض الخليك وحامض الكلوروأسيتيك نلاحظ أن الكلورين فى الحامض الأخير يجعل الأكسجين الأيدروكسيلى محبًّا للإلكترونات بدرجة أكبر ، نتيجة للتأثير التوصيلى ، وبالتبعية يربط الأكسجين البروتونات بصورة أقل قوة ؛ مما يسهل انطلاقها ، ومن هنا كان الكلور أسيتيك أقوى من حامض الخليك .

ثامناً : ميكانيكية إحداث الأثر السام Mechanisms of toxicity

يمكن القول بوجه عام أنه توجد أربعة أنواع من ميكانيكية الفعل السام . ويعتمد هذا التقسيم على كيفية إحداث السم لأثره السام :

١ – التفاعل مع الإنزيم Reaction with enzyme

من المعروف أن تسمم أى إنزيم داخل سلسلة التمثيل الرئيسية يؤدى إلى التأثير على السلسلة كلها ، محدثًا تأثيرًا ضارًا على الكائن الحى . ولقد أطلق على إيقاف نشاط أى أنزيم ضرورى اصطلاح موقع الضرر البيوكيميائى Biochemical lesion ومن أبرز الأمثلة على التأثير المميت الذى يحدث نتيجة الفعل السام على إنزيم واحد هى :

(أ) السيانيد الذى يثبط إنزيم السيتوكروم أكسيديز ؛ مما يؤدى إلى إيقاف الأكسدة الهوائية والموت فى خلال دقائق قليلة .

(ب) مثبطات MFO التى تؤدى إلى خلل واضطراب فى عملية نقل السيالات العصبية بين نقط الاتصال نتيجة تأثر وسيلة الانتقال Neuromascular بين الأعصاب السمبثاوية والعضلات والغدد .

(جـ) المركبات الفوسفورية العضوية أو الكاربامات التى تحدث تثبيطاً فى إنزيم الكولين إستريز وغيره من الإسترازات العصبية ؛ مما يؤدى إلى خلل فى النقل خلال الشبك للسيالات فى مناطق الاتصال العصبى العضلى .

٢ – التفاعل مع البروتين Reaction with protein

يوجد كثير من المركبات التى تؤثر على التركيب الطبيعى لبعض البروتينات ، وتؤدى إلى ظهور أعراض تسمم فى الإنسان وغيره من الثدييات والدجاج . ولقد أدت معاملة الفئران بمادة الـ B-APN (B-Amino propionitrile) إلى زيادة معدل ذوبان الكولاجين ؛ مما ينعكس أثره على زيادة

معدل خروج الهيدروكسى برولين فى البول ، ثم يعود معدله للمستوى الطبيعى عند إيقاف المعاملة بالـ B-APN . والنتيجة ظهور أعراض معقدة تشمل شلل العمود الفقرى بعد إحداث ضرر فى الأنسجة الهيكلية والضامة ، وهو ما يطلق عليه Osteaolathyrism ولقد ثبت وجود ثلاث نقط تعتبر كأهداف يعمل عليها مثل هذه المركبات B-APN وغيره من Lathyrogens على البروتينات ، وهى إيقاف أو تعطيل مجاميع الألدهيد ، وإحداث خلل واضطراب فى الارتباطات ، ومنع تكوين الروابط الألدهيدية العابرة .

٣ – تحطيم وإتلاف الخلايا Cell injury

تسبب معظم المبيدات الحشرية غير العضوية تلفاً للخلايا عندما تنفذ داخل الخلايا الحية . فمادة الـ Beryllium عندما تنفذ فى النسيج الحى تسبب تأثيرات ضارة بالغة وخطيرة .

٤ ـــ تخليق مواد مميتة Lethal Synthesis

على سبيل المثال .. فإن المادة المضادة لعمليات التمثيل التابعة لـ Nicotine amide ، وهى 6-AN (6- Amino nictonamide) لها خصائص وصفات سامة . وتعتبر الأعراض الناتجة عنها ملفتة للنظر ، حيث تتميز بتأثير متأخر وغير عكسى فى الحيوانات التى تقاوم التسمم الحاد . ويظهر التأثير الرئيسى على هيئة شلل تشنجى Spastic paralysis الذى يؤثر مباشرة على الطرف الخلفى . ويبدأ تأثير 6-AN مع بداية تخليق النيوكليتيدات التى تحتوى 6-AN فى الأعضاء المختلفة . ولقد اتضح أن النيكوتين أميد وغيره من المركبات القريبة منه فى التركيب ، مثل 3-actyl pyridine ، هى المسببة لهذا التسمم ، وكذلك يتحول 6-AN فى الداخل إلى الأدينوسين داى فوسفات ريبوز .

الفصـــل الثـــالث

فارماكولوجيا الأعصاب فى الحشرات

أولاً : التوصيل العصبى .
ثانياً : النقل الإتصالى .
ثالثاً : أنواع الإستريزات .
رابعاً : أثر المبيدات الحشرية على النظم الحيوية فى العصب .

الفصل الثالث

فارماكولوجيا الأعصاب فى الحشرات

Pharmacology of insect nerves

تحدث معظم المبيدات الحشرية تأثيرها القاتل للحشرات من خلال الجهاز العصبى ، ويرجع ذلك إلى حساسيته الفائقة ، كما أن الضرر الذى يحدث للجهاز العصبى لا يمكن إصلاحه Irreversible damage أو تفاديه ، فهو لا يتحمل أى خلل مهما كان ضئيلاً . ويمكن القول إن المبيدات السامة التى تهاجم أهدافاً أخرى غير الجهاز العصبى يكون تأثيرها نهائيا عليه ، مثل سموم القلب Atropine ، وكذا السموم التى تثبط قدرة الدم على حمل الأكسجين ، مثل CO_2 ، حيث إنها تمنع وصول الأكسجين بكميات كافية للمخ ، الأمر الذى يؤدى إلى حدوث أضرار بالغة للمخ تؤدى إلى الوفاة نتيجة توقف الجهاز العصبى عن العمل . وقد وجد أن النيكوتين والأيزرين والبيلوكربين تحدث تأثيراً تنبيهيا فى أعصاب الصرصور . وعند رفع تركيز كل من النيكوتين والأيزرين يوقف هذا التأثير . ويعمل الأتروبين على منع التأثير التنبيهى لمادة البيلوكربين فى أعصاب الحشرات ، كما يظهر نفس التأثير على الأعصاب ذات النظام الكولينى بالجهاز العصبى الباراسمبثاوى فى الفقاريات . وعلى العكس من ذلك .. فإن مادة الأستركنين تعمل على تنبيه الجهاز العصبى المركزى فى الفقاريات ، بينما تخفض هذا التنبيه فى أعصاب الحشرات ، حيث لوحظ أن حقن رأس mantis بهذه المادة يسبب شللاً فى زوائد الرأس ، كما يؤدى إلى فقد العضلات لشكلها المميز . كما لوحظ أن مواد الأدرينالين ، والهستامين ، والكورير التى ليس لها تأثير على الأعصاب فى الحشرات عند معاملتها بجرعات صغيرة تظهر تأثيرات واضحة على أعصاب الفقاريات . أما التركيزات العالية من الأدرينالين ، والإستركنين ، والبيكروتوكسين ، والكامفور ، فهى تحدث تأثيراً مهيجًا على حشرات Automeris ، و Melanoplus .

ونظراً لأهمية هذا الموضوع سوف نتعرض للتوصيل العصبى فى الحشرات مقارنة بالفقاريات ، حتى يمكن تفهم دور المبيدات الحشرية فى التأثير على التوصيل العصبى :

أولاً : التوصيل العصبى Nerve Conduction

تحدث المبيدات الحشرية ، خاصة الفوسفورية العضوية والكاربامات ، فعلها البيولوجى فى

مفصليات الأرجل ، ومنها الحشرات ، وفى الفقاريات عن طريق مهاجمتها لنظام النقل العصبى System of neural transmission ، وهى بذلك تتداخل وتعوق عمل النظام الحيوى المستهدف . وتؤدى هذه العملية فى النهاية إلى موت الحشرة أو الحيوان . وقبل أن نستطرد فى الحديث عن طريق فعل هذه المبيدات يلزم أن نتعرض لبعض المعلومات الأساسية فى مجال الأعصاب .

يتكون الجهاز العصبى فى الثدييات من الجهاز العصبى المركزى (الحبل الشوكى — المخ) والجهاز العصبى الطرفى الذى يشمل الجهاز العصبى الجسمى (أعصاب جسمية وأعصاب جسمية حركية) والجهاز العصبى الذاتى (ويشمل الأعصاب السمبثاوية والباراسمبثاوية) . أما الجهاز العصبى فى الحشرات ، فهو يتكون من مجموع العقد العصبية الصدرية والبطنية ، بالإضافة إلى المخ والعقدة تحت المريئية . كما يتكون الجهاز العصبى الطرفى فى الحشرات من الأعصاب الحسية التى تعمل على نقل السيالات العصبية Nerve impulses إلى الأعصاب الحركية ، والتى تقوم بدورها فى نقل الأوامر أو الاستجابات Responses إلى الغدد والعضلات ، والتى تحدث الانقباض Contraction نتيجة لاستقبالها هذه الاستجابات .

Sensory neurons (خلايا حسية) —— Impulses سيالات عصبية ——> Association neurons (خلايا مساعدة)
↓
Motor neurons (خلايا حركية) ——> Gland or Muscle (الغدة أو العضلة)
↓
Contraction (الإنقباض)

طاقة التوصيل العصبى Energy of Conduction

هى عبارة عن الطاقة اللازمة لبقاء الغشاء العصبى فى حالة استقطاب Polarization . ويتم التوصيل العصبى أو نقل السيال العصبى بطريقتين تختلفان باختلاف المكان الذى تسرى فيه السيالات العصبية :

(أ) نقل محورى Axonic transmission

وهو نقل كهربائى Electric transmission ، وفيه تنتقل السيالات العصبية عن طريق المحاور العصبية Axons إلى نقطة الالتقاء مع خلية عصبية أخرى ، أو مع العضلات ، أو الغدد .

(ب) نقل اتصالى Synaptic transmission

وهو نقل كيميائى Chemical transmission وفيه تنتقل السيالات العصبية فى مراكز الشبك العصبية Synapses عن طريق نواقل كيميائية . ويعتبر الأسيتيل كولين Acetyl Choline ، والنورأدرينالين Nor-adrenaline هى النواقل الكيميائية الأساسية المسئولة عن النقل العصبى داخل مراكز الاشتباك

العصبى ، وهى تعمل على تعظيم أو زيادة التأثير الكهربى فى الأعصاب أو الألياف العصبية المجاورة .

تعتبر الخلية العصبية Neuron هى وحدة التركيب فى الجهاز العصبى ، وهى عبارة عن جسم الخلية الذى يحتوى على النواه . وتخرج من جسم الخلية زوائد أو تفرعات شجيرية Dendrites ، ويطول أحد هذه التفرعات الشجيرية مكوناً المحور Axon ، وهو المسئول عن نقل السيال العصبى من جسم الخلية إلى الخلايا العصبية الأخرى ، أو إلى المستقبلات العصبية Nerve receptors . وفى العادة تتصل الخلية العصبية مع خلية عصبية أخرى ، أو العضلات ، أو الغدد عن طريق الشبك العصبية Synapses ، وهى عبارة عن تفرعات أو زوائد عصبية توجد فى نهاية المحور العصبى .

١ - انتقال السيالات العصبية المحورى Axonic transmission of impulses

قبل أن نوضح كيفية انتقال السيالات العصبية على طول المحور العصبى ، أو عبر مركز الاشتباك العصبى يلزم أن نفسر بعض المفاهيم الفسيولوجية ، وهى :

(أ) الجهد الغشائى Membrane Potentiol

تختلف التركيزات الأيونية بالمحور العصبى عن مثيلتها فى السوائل الموجودة خارج الخلايا والقريبة من المحور العصبى . وعموماً .. فإن الغشاء البلازمى يسمح كلية بنفاذ السوائل وبصورة حرة . يضخ أيون الصوديوم من داخل المحور إلى خارجه بنشاط عال ، بحيث يكون تركيز الصوديوم داخل المحور أقل كثيراً من تركيزه خارج المحور . وهذه الحركة فى النشاط الأيونى للصوديوم مرتبطة بحركة البوتاسيوم داخل المحور . وتتأثر الحركة الأيونية بالكثير من الأيونات العضوية غير القابلة للانتشار بالمحور . ويحكم هذه العملية أو الحركة الأيونية « اتزان دونان Donnan equilibrium » ، حيث يوجد تركيز عال من أيونات البوتاسيوم داخل المحور ، وتركيز عال من أيونات الكلوريد خارج المحور . وكنتيجة للإتزان يصبح الجزء الداخلى للمحور ذا شحنات سالبة ، بالمقارنة بالجزء الخارجى للمحور العصبى . وينشأ الجهد Potential بهذه الطريقة ، والذى يعرف بالجهد الغشائى Membrane potential . ويبلغ الجهد الغشائى للمحاور العصبية حوالى ٧٠ مللى فولت . وقد يطلق على الجهد الغشائى أحياناً اصطلاح الجهد السالب Resting potential ، أو جهد السكون .

(ب) الجهد الموجب (جهد العمل) Action potential

يتميز الجهد الموجب عن الجهد المتجدد Generator potential فى أن الأول ثابت فى قوته أو مداه Amplitude . أما الثانى ، فهو يختلف فى قوته . وينشأ الجهد الموجب على غشاء المحور غير المستقطب Depolarization مصحوباً بتغير فى درجة النفاذية . وحينما يبدأ السيال العصبى ينتج تغير فى النفاذية بواسطة الجهد المتجدد ، ولكن حينما يمر السيال العصبى على طوال المحور ، فإن التغير يتجدد ذاتيًّا .

والتغير الأول فى درجة النفاذية يكون صغيراً وواضحاً ، وهى عبارة عن زيادة السماح للصوديوم بالنفاذ كنتيجة لسريان أيونات الصوديوم فى المحور فى مستوى أقل من التركيز . وهذه تؤدى إلى سرعة تحول

الشحنات إلى موجبة داخل الغشاء . ويصل الجهد إلى حوالى ٨٠ — ١٠٠ مللى فولت معطيًا حالة المظهر المرتفع للجهد Rising phase of action potential . بينما تكون المنطقة المجاورة فى المحور ذات شحنة سالبة . واستمرار السريان العصبى إلى المنطقة المحدودة المجاورة من نقطة عدم الاستقطاب Depolarization داخل المحور يؤدى إلى حدوث تبادل الشحنات . وحينما يصل هذا التيار إلى منطقة بها جهد سالب ، فإنه ينتج حالة ضعيفة من عدم الاستقطاب تصل قوة الجهد بها إلى حوالى ٢٠ مللى فولت ، ويؤدى ذلك إلى ارتفاع درجة نفاذية الصوديوم ، وتصبح الشحنات داخل محور الليفة العصبية موجبة ، ويزيد ذلك من نفاذية أيونات الصوديوم . وبهذه الطريقة .. فإن موجة زيادة النفاذية ، وبالتالى مستوى سريان السيل العصبى ، تتقوى باستمرار على طول الليفة العصبية دون انخفاض .

تتميز فترة نفاذية الصوديوم بقصرها وتتبعها فترة زيادة نفاذية البوتاسيوم كنتيجة لسريان البوتاسيوم خارج الليفة العصبية ، والتى تصبح مرة ثانية ذات شحنة سالبة داخل المحور العصبى . ويطلق على هذا مظهر الانخفاض للجهد الموجب Falling phase of action potential . وعليه .. فإن الفترة الكلية لمدى الجهد الموجب صغيرة جدًا ولا تتجاوز ١ — ٢ مللى/ثانية .

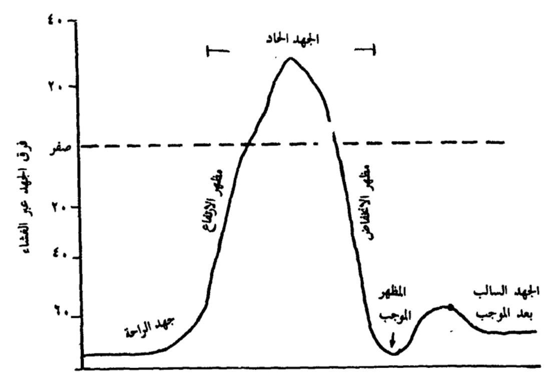
بعد عودة الجهد إلى مستوى الراحة أو السكون فإنه ينخفض قليلاً ، وذلك للنفاذية العالية للبوتاسيوم . ويعرف ذلك بالمظهر الموجب Positive phase . وبعد ذلك تتجه حركة الجهد للارتفاع قليلاً عن المستوى العادى . ويعرف هذا المظهر بالجهد السالب بعد الموجب Negative after potential . وكنتيجة لاستمرار انطلاق أيونات البوتاسيوم فى مرحلة مظهر الانخفاض للجهد الموجب تتراكم هذه الأيونات خارج غشاء المحور العصبى ، وبالتالى تقل إمكانية حركة البوتاسيوم للخارج نتيجة زيادة التركيز . ويستمر (الجهد السالب بعد الموجب) لفترة زمنية محدودة ، ثم يعود الجهد الغشائى فى النهاية إلى حالته العادية . وفى الحشرات يقل (الجهد السالب بعد الموجب) فى زمنه عن الفقاريات . وقد يرجع ذلك إلى أن الأوعية أو المحافظ الموجودة بين انغمادات العصب تعطى إمكانية أو مساحة أكبر لانتشار البوتاسيوم بسرعة شكل (٣—١) .

بعد نمو الجهد الموجب ، فإن التركيب الأيونى للمحور العصبى يتغير أو ينعكس ، حيث يزداد تركيز الصوديوم ، وينخفض تركيز البوتاسيوم . وإذا استمر عمل المحور العصبى لفترة طويلة ، فإنه يلزم أن تتم عملية أخرى بغرض استعادة حيوية الغشاء العصبى ، بحيث يعود التركيز الأيونى إلى معدله الطبيعى . وهذه تأتى عن طريق مضخة الصوديوم التى تدفع أيونات الصوديوم باستمرار . ومن المحتمل أن يكون ذلك بالتبادل مع أيونات البوتاسيوم .

(جـ) انتقال السيال العصبى على طريق المحور

Transmission of impulses along the axon

يغلف الحبل العصبى أو المحاور العصبية غلاف ذو طبيعة دهنية أو ليبوبروتينية ، كما أن السوائل داخل وخارج المحاور العصبية تعطى تركيزاً متساوى الإسموزية Isotonic ، ومع ذلك تختلف



شكل (٣ - ١) : التغيرات فى فرق الجهد عبر غشاء البلازما لمحور العصب والذى يحدث خلال مرور النبضة أو السيال العصبى .

المكونات الكيميائية داخل العصب وخارجه ؛ وليس أدل على ذلك من أن غمس الكترود Electrod فى عصب لا يعمل ، أو فى حالة راحة ، ثم قياس الجهد الداخلى للعصب بنقطة خارج المحور العصبى يظهر أن الشحنات الكهربية داخل العصب أكثر سالبية من خارجه ، مما يدل على أن العصب فى حالة استقطاب Polarization . وفى هذه الحالة تكون الخلية العصبية غير قابلة للنفاذ الأيونى . ويقدر فرق الجهد السالب بحوالى ٧٠ مللى فولت . ويرجع الجهد السالب إلى وجود تركيز أيونات البوتاسيوم (K^+) داخل العصب أعلى من التركيز خارج العصب ، وفى نفس الوقت توجد أيونات الصوديوم (Na^+) خارج العصب أكثر من أيونات الصوديوم داخله . ويشار إلى هذا الوضع بحالة الراحة أو الخمول أو السكون .

ملحوظـــة

تضاد أيونات الكالسيوم Ca^{++} أيونات البوتاسيوم K^+ ، ولذا فإن إضافة أيونات الكالسيوم إلى أعصاب سمكة جراد البحر تساوى فعل إزالة أيونات البوتاسيوم . وعموماً .. فإن أيونات الكالسيوم أو المغنسيوم تقلل من نفاذية الغشاء الخلوى ، بينما تزيد أيونات الصوديوم أو البوتاسيوم من مستوى نفاذيتها . وقد يرجع السبب فى ذلك إلى أن الزيادة فى تركيز أيونات الكالسيوم تزيد من صلابة وتجمد السيتوبلازم Stiffening .

(د) ماذا يحدث عند إثارة العصب أو عمل صدمة عصبية ؟

تحدث حالة عدم الاستقطاب Depolarization كنتيجة لتنبيه العصب ، أى تفقد الخلية العصبية خمولها أو راحتها ، وتصبح فى حالة نشطة . وعند حدوث الإثارة أو التنبيه فى أى نقطة على طول المحور العصبى يحدث تغير مفاجىء فى الجهد ، بحيث يصبح الجهد الخارجى أكثر سالبية من الداخلى ، ويعود الجهد إلى وضعه الطبيعى بعد مرور النبضة العصبية من المنطقة المثارة إلى المنطقة المجاورة . ويمكن القول إن حدوث الإثارة يؤدى إلى تبادل الشحنات فى منطقة الإثارة ، بينما تكون المنطقة قبل أو بعد المثارة فى حالة الاستقطاب . ويأتى التغير فى الشحنات إلى التبادل الأيونى ، بحيث تصبح منطقة الإثارة منفذةللأيونات ، بينما تكون المنطقة قبل أو بعد المثارة غير منفذة كنتيجة لاستقطابها . ويحدث تحرك انعكاس الاستقطاب من منطقة إلى أخرى على طول المحور العصبى ، وبذلك يتمكن السيال العصبى من المرور والانتقال من منطقة إلى أخرى . وتظهر حالة عدم الاستقطاب فى صورة منحنيات حادة Spikes تسجل على جهاز الأوسلوجراف ، كل منها يظهر انخفاضاً فى الجهد أو الاستقطاب . وكلما زادت قوة المنبه ، زادت فترة عدم الاستقطاب . وكلما زاد تتابع فقد الاستقطاب ، ازداد ارتفاع المنحنى على الجهاز .

وعليه .. يمكن القول إن مرور انتقال السيالات العصبية على طول المحور العصبى ما هو إلا ظاهرة كهربائية تتولد ذاتيًا وتحتاج إلى وجود غشاء مستقطب على سطح العصب ، بالإضافة إلى وجود منبه يعمل على انعكاس الشحنات فى الغشاء عند نقطة البداية ، وعليه .. فإن التوصيل العصبى يرجع أساسًا إلى وجود تيار كهربى موضعى صغير يسبب موجة من انعكاس الشحنات تستمر على امتداد المحور العصبى شكل (٣ـ٢) .

شكل (٣ - ٢) : انتقال السيال العصبى على طور المحور العصبى .

ملحوظـــة

هناك رأى يشير إلى أن الأسيتايل كولين والإنزيمات المسئولة عن تخليقه وتحليله موجودة فى المحور العصبى ، ولذلك فإن التغير فى النفاذ الأيونى للغشاء العصبى وانعكاس الشحنات ما هو إلا نتيجة انطلاق الأسيتايل كولين ، وتبعًا لذلك .. فإن نظرية التوصيل العصبى خلال المحور العصبى تماثل تمامًا تلك التى تحدث خلال الشبك العصبية . فانطلاق الأسيتايل كولين يعمل على تحرك الأيونات داخل وخارج الغشاء ، بالإضافة إلى أن انعكاس الشحنات وتحلله بفعل إنزيم الكولين إستريز يعود بالغشاء إلى حالة الاستقطاب ، ولكن من المؤكد أن انتقال السيالات العصبية خلال المحور العصبى ما هو إلا ظاهرة كهربائية . أما خلال الشبك العصبية ، فهو ظاهرة كيميائية .

تتحكم فى عملية انتقال السيالات العصبية خلال المحور العصبى بعض القوانين الكهربية ، وهى :

١ ـــ قانون الكل أو الانعدام

تتناسب شدة التيار العصبى مع عدد الألياف العصبية التى تحمله ، وليس مع قوة المؤثر .

٢ ـــ قانون التوزيع الانتشارى للتيار العصبى

عند وجود تنبيه على ليفة عصبية ، فإنه ينتج منطقة تسمى منطقة الإثارة تحمل شحنة موجبة ، وبجوارها تنشأ منطقة بنفس الحجم سالبة الشحنة ، ثم تنتقل الشحنة الموجبة إلى المنطقة السالبة لتصبح الأخيرة موجبة ، وتنشأ بجوارها منطقة مساوية لها فى الحجم تحمل شحنة سالبة ، وهكذا يمكن انتشار التيار العصبى على الليفة العصبية كهربيًا من منطقة إلى أخرى .

٣ ـــ قانون اتجاه الموجة

يتجه التيار العصبى على المحاور العصبية دائمًا من منطقة التنبيه إلى الأمام ، ولا يمكن لهذا التيار العصبى أن يسلك الطريق المضاد .

ثانياً : النقل الاتصالى **Synaptic transmission**

التأثير الفارماكولوجى للأستيل كولين
Pharmacological action of acetyl choline

تعريفه : الأسيتيل كولين عبارة عن المادة الكيميائية الناقلة للسيال العصبى .

مراكز إطلاقه .

١ ـــ الجهاز العصبى المركزى .
٢ ـــ مناطق الاتصال العضلى العصبى .
٣ ـــ جميع العقد العصبية .

٤ ـــ جميع الألياف بعد عقدية فى الجهاز الباراسمبثاوى .
٥ ـــ بعض الألياف بعد عقدية فى الجهاز السمبثاوى .

حتى يمكن تنبيه بدء فعل الأسيتيل كولين يتحول الجهد الموجب إلى جهد الراحة ، أو بمعنى آخر .. لتسهيل نقل السيال العصبى الجديد ، فإن المنبه الموجود فى مركز الاشتباك العصبى يلزم أن يتحلل . ويتأثر التحلل أو الانهيار بفعل إنزيم الأسيتيل كولين إستريز Acetyl cholin esterase الذى قد يسمى وفقاً لمصدره مثلاً (True cholin esterase ، أو Erthracyte cholin esterase) ، أو يسمى وفقاً لتقسيم الإنزيمات Acetyl choline acetylhydrolase . وهذا الإنزيم يحلل الأسيتيل كولين إلى حمض الخليك ومادة الكولين . والإنزيم الثانى هو Choline -O- actyltrans Ferase ، وهو قادر على أسترة كل من المركبين إلى Acetyl Choline مرة ثانية ، ومادة ATP والمرافق الإنزيمى A .

تخزين الأسيتيل كولين

يتم تصنيع وتخزين الأسيتيل كولين فى الميتاكوندريا الموجودة فى الخلايا . ويتم التخزين مؤقتاً فى الميتاكوندريا بعد تخليقه ، ولكن تعتبر الأوعية الموزعة على طول المحور العصبى مراكز رَئيسية للتخزين ، كما يوجد بوفرة فى نهايات الأعصاب . وينطلق الأسيتيل كولين باستمرار بكميات قليلة من الأوعية ، وذلك عند غياب السيال العصبى ، ولكن عند تنبيه الألياف العصبية يتم إفراز الأسيتيل كولين بسرعة عن طريق هذه الأوعية .

كمية الأسيتيل كولين وأنواعه

وجد أن كمية الأسيتيل كولين المستخرجة من الأنسجة العصبية فى الحشرات أكبر عدة مرات من تلك المستخرجة من أعصاب الفقاريات . فقد أمكن استخراج ١٣٥ ميكروجرام/جرام من مخ الصرصور الأمريكى ، ٩٥ ميكروجرام/ جرام من العقد العصبية الصدرية للصرصور ، بينما كانت الكمية المستخرجة من الأنسجة العصبية للفقاريات حوالى ٠,٥–٢٥ ميكروجرام/جرام . وقد أمكن التعرف على الأسيتيل كولين ليس فقط فى الحشرات الكاملة ، ولكن فى بيض بعض الحشرات ، وكذلك فى الغذاء الملكى للنحل . وقد وجدت إسترات كولين أخرى فى رأس النحل ، ولم يتم التعرف عليها ، ولكن يقال إن أحدهما هو :

١ ـــ B-methyl choline (metha choline metholyl) ، والذى يعرف بسرعة تحلله فى وجود الكولين إستريز الحقيقى ، وهو يقاوم فعل الكولين إستريز الكاذب .

٢ ـــ يوجد نوع آخر من إستر الكولين هو Carbamoycholine(carbachol) ، وهو مقاوم لنوعى الكولين إستريز (الحقيقى والكاذب) .

تخليق الأسيتيل كولين Synthesis of acetyl choline

تتم عملية تخليق الأسيتيل كولين وفقًا لتفاعل عكسي فى وجود إنزيمات يطلق عليها Choline acetylase ، وبالإضافة إلى هذه الإنزيمات فإن Choline ، و Acetyl coenzyme A ، و ATP تمثل المواد اللازمة لتخليق الأسيتيل كولين . وقد وجد أن تخليق الأسيتيل كولين يمر بمرحلتين هما :

(أ) Acetyl-Coenzyme A : وهو العامل المحدد للتفاعل ، ويتم ذلك بتفاعل Acetate مع Coenzyme A فى وجود الطاقة (ATP) .

$$\text{Coenyzme A + Acetate} \xrightarrow[\quad]{\text{ATP} \quad \text{ADP}} \text{Acetyl-coenzyme A}$$

(ب) تكوين الأسيتيل كولين : يقوم إنزيم Choine acetylase بتنشيط تكوين الأسيتيل كولين ، حيث يتم التفاعل بين شق الكولين ، وأسيتيل مرافق الإنزيم «أ» فى وجود الإنزيم المحفز لهذا التفاعل Choline acetylase والجلوكوز والأكسجين .

$$\text{Acetyl - Coenzyme A + Choline} \xrightarrow[\text{Glucose + 02}]{\text{Choline acetylase}} \text{Conzyme A + Acetylcholine}$$

تقوم المبيدات الفوسفورية العضوية بتثبيط فعل إنزيم Acetyl cholin esterase وعملية التثبيط تؤدى إلى تراكم مادة الأسيتايل كولين فى الغشاء ما بعد الاشتباك العصبى ، وفى هذه الحالة لا يمكن إعادته إلى حالة الراحة .

الإنزيم المحلل للأسيتيل كولين

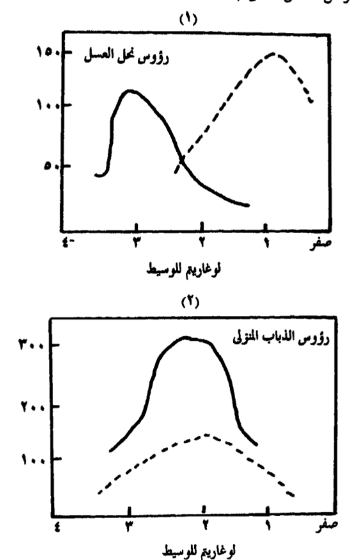
يعتبر إنزيم الكولين إستريز هو الإنزيم المسئول عن تحلل وهدم الأسيتيل كولين . وتقوم المبيدات الحديثة ، وخصوصاً المبيدات الفوسفورية العضوية ، بالعمل على تثبيط هذا الإنزيم . وقد أمكن التعرف على هذا الإنزيم فى جميع الحشرات ، خاصة فى أنسجتها العصبية . ويتم تفاعل الأسيتيل كولين على النحو التالى :

$$\text{Acetyl choline} \xrightarrow{\text{cholin esterase}} \text{Acetic acid + choline}$$

ويمتاز مخ الحشرات بأنه غنى بهذا الإنزيم . وأجريت دراسات على منحنى النشاط الإنزيمى للكولين إستريز بالنسبة لتركيز الأسيتيل كولين . وقد أوضحت هذه الدراسات أنه عند التركيز الأمثل للإنزيم ، فإن الأسيتيل كولين يتحلل بسرعة عن الأسيتيل — بيتا — ميثايل كولين Acetyl-B-methyl choline وقد وجد أن هناك اختلافاً فى درجة التفضيل بالنسبة للأسيتيل كولين ،

والأسيتيل بيتا ميثيل كولين من ناحية ، والأستريزات الموجودة فى رؤوس الذباب المنزلى ونحل العسل من ناحية أخرى .

ويعتقد أن هناك إنزيماً واحداً مسئولاً عن تحليل الأسيتيل كولين ، والأسيتيل بيتا ميثيل كولين فى الذباب المنزلى ، بينما يوجد إنزيمان فى حالة نشطة فى نحل العسل . وقد أعطى Metcalf وآخرون نموذجاً للنشاط الإستريزى ضد الأسيتيل كولين ، والأسيتيل بيتا ميثيل كولين ، وذلك فى حشرة الذباب المنزلى ونحل العسل شكل (٣ـ٣) .



شكل (٣ – ٣) : العلاقة بين النشاط الإنزيمى وتركيز الوسيط الكيميائى فى رؤوس الذباب المنزلى ونحل العسل .

ـــ تمثيل الاسيتايل كولين .

... بيتاميثيل كولين .

ففى الذباب المنزلى : نجد أن الأسيتيل كولين يتحلل بسرعة أكبر من الأسيتيل بيتا ميثيل كولين ، وأن التركيز الأمثل لكل من المركبين يعتبر متساوياً تقريباً .

وفى نحل العسل : نجد أن الأسيتيل بيتا ميثيل كولين يتحلل بسرعة أكبر من الأسيتيل كولين ، وذلك عند مقارنة كل من المركبين عند التركيز الأمثل لكل منهما . ولكن التركيز الأمثل للأسيتيل بيتا ميثيل كولين أكبر من الأسيتيل كولين .

ثالثاً : أنواع الإستريزات Types of esterases

يمكن تقسيم الإنزيمات المحللة لإسترات الكولين إلى :

١ - إنزيم الكولين إستريز Acetyl choline acetyl hydrolase

يسمى إستراز الكولين الحقيقى Specific or True choline esterase ، وهو إنزيم أقصى نشاط له يكون على إسترخلات الكولين ، ويوجد بكثرة فى النسيج العصبى للفقاريات واللافقاريات ، وفى كرات الدم الحمراء . ويطلق على هذا الإنزيم Group I ، أو E type . ومن صفات هذا الإنزيم أن أى زيادة فى تركيز المادة الخاضعة (مادة التفاعل Substrate) عن حد معين تؤدى إلى تثبيطه . والوزن الجزيئى لإنزيم الكولين فى رأس الذباب المنزلى حوالى ١٦٠٠٠٠ . وقد نجح Leuzinger ومعاونوه فى تنقية الإنزيم بكميات كبيرة ، وفى صورة بلورية . وقد قدروا الوزن الجزيئى بحوالى ١٠٠٠٠ - ٢٦٠٠٠٠ . وقد لوحظ أن جزىء A chE يتكون من أربع وحدات ، كل واحدة وزنها الجزئيى ٤٠٠٠٠ $\pm$ ٦٤٠٠٠ . وقد اقترح إن الإنزيم مشطور إلى جزئين α- chain و B-Chain . والسلسلة ألفا تحتوى على الجانب الفعال ، بينما السلسلة B لم تعرف وظيفتها حتى الآن ، أو قد يقال إن السلسلةα+ B تكون الجانب الفعال .

٢ ـ إنزيم Cholin ester- hydrdyzing enzyme

يوجَد فى مصل الثديات والحشرات ، ويطلق عليه Acetyl choline- acyl- hydrolyse (ويشار إليه Pseudocholin esterase) ، أو Serum-ChE أو Group II . ويخلّق فى الفقاريات بالكبد ، ويحتاج إلى CoA-sH, ATP ، Acetate ، أو Citrate ، بالإضافة إلى Choline ، وكذلك يحتاج إلى إنزيم Acetyl kinase ، أو ما يسمى Choline-acetyl transFerase .

. وأقصى نشاط لهذا الإنزيم يكون على إسترات الكولين ، ويختلف عن الإنزيم السابق فى أن قدرته على تحليل الإستر تزداد كلما طالت السلسلة الكربونية للحامض المكون لإستر الكولين ، فهو أنشط على بيوترات الكولين Butyryl chloine من الأسيتيل كولين . ومن صفات هذا الإنزيم أن زيادة تركيز

المادة التى يحللها لا تسبب تثبيطه عكس الإنزيم الأول . ويقال إن إنزيم Acetyl choline-acetyl hydrolase يحلل مادة الأسيتيل كولين العصبية وغير العصبية Neurogenic & non-neurognic acetyl choline فى بعض الفقاريات (الفيران — خنزير غينيا) ، بينما إنزيم Acyl choline- acyl-hydrolase قادر على تحليل مادة الأسيتيل كولين ذات المصدر غير العصبى فى الأمعاء . وكلا الإنزيمين I,II يتبعان مجموعة إنزيمات Hydrolases

درجة p^H لنشاط الكولين إستريز

أجريت بعض الدراسات على الخصائص الكيميائية لكولين إستريز الحشرات فى أنسجة عصبية أو رؤوس متجانسة ، وأظهرت النتائج أن كولين إستريز رؤوس الذباب المنزلى ينشط فى ملح متعادل درجة تركيزه ٠,٥ — ١ عيارى ، ودرجة الحموضة المثلى لنشاط الإنزيم هى ٩، كما وجد أن التركيز الأمثل للإنزيم حتى يحلل مادة الأسيتيل كولين يختلف باختلاف التركيز الملحى ودرجة تركيز أيون الأيدروجين فى الوسط .

مضادات الكولين إستريز Anticholin esterases

عرف كثير من مضادات الكولين إستريز ، مثل الإزيرين ، و DFP ، و Hexa ethyl tetra phosphate (HETP) . ويتشابه تأثيرها على نقل السيالات العصبية فى الحشرات مع تلك المستخرجة من أعصاب الفقاريات . ويرتبط هذا التأثير مع زيادة محتوى الأسيتيل كولين فى الجهاز العصبى ، وبدرجة تثبيط الكولين إستريز ، كنتيجة لاستخدام العقاقير والأدوية خارج الجسم الحى in vitro . وقد وجد أن حقن الأسيتيل كولين على العكس من ذلك أو استخدام العقاقير ، مثل : الأتروبين Atropine ، والكورار Curare (والتى تقوم بمنع تأثير الأسيتيل كولين) لا تحدث أى تأثير على النقل العصبى للأعصاب السليمة فى الحشرات . وأهم مضادات إنزيم الكولين إستريز :

١ — الإزيرين (Physostigmine) Eserine يثبط الكولين إستريز ، ويعتبر منبهاً للجهاز الباراسمبثاوى فى الفقاريات . أما فى الحشرات ، فهو يسبب تهيجات عالية واستمراراً للانقباض العضلى ، كما أن الجرعات العالية منه تسبب تشنجاً عضليا لا إرداى فورى ، مع عدم القدرة على الحركة .

٢ — البيلوكاربين Pilocarpine يعتبر منبهاً للجهار الباراسمبثاوى . وقد وجد أن الإزيرين والبيلوكاربين لهما تأثير تنبيهى على التيارات العصبية فى أعصاب الصرصور . ويعمل الأتروبين على منع التأثير التنبيهى للبيلوكاربين فى أعصاب الحشرات . ويظهر نفس هذا التأثير فى الأعصاب ذات النظام الكولينى الفقاريات .

٣ ــ الإستركنين Strychnime على العكس مما سبق .. فإن هذه المادة تعتبر منبهة للجهاز العصبى المركزى فى الفقاريات ، بينما يكون لها تأثير خافض فى الحشرات .

٤ ــ مواد الأدرينالين Adrenaline ، والهستامين Histamine ، والكورار Curare ليس لها تأثير على الحشرات عند معاملتها بجرعات صغيرة ، بينما تكون لها القدرة على إظهار تأثيرات واضحة على الثدييات ، ولو أنه فى الجرعات العالية تعطى مواد الأدرينالين والإستركنين والبكروتوكسين Picrotoxin ، والكمفر Camphor تأثيرًا مهيجًا على بعض النطاطات .

مادة النور أدرينالين Nor adrenaline

يعتقد أن هذه المادة تأخذ مكان الأسيتيل كولين كمادة ناقلة فى الجهاز العصبى السمبثاوى فى الفقاريات . ويطلق على الألياف العصبية للجهاز العصبى السمبثاوى اسم Adrenergic Fibers ، ولكن لم يعرف بعد الدور الذى يلعبه الأدرينالين فى الحشرات . ويعرف الأدرينالين كمنبه لمعدل نبضات القلب والحركات الدورية للأمعاء فى الحشرات ، ولكن لعدة سنوات ، فإن وجود الأدرينالين فى الحشرات مازال موضع جدل . وفى عام ١٩٥٤ وضع Ostlund حدًّا لهذا الجدل باستخلاصه للأدرينالين والنورأدرينالين فى العديد من الحشرات بطريقة الفصل الكروماتوجرافى ، ولكن لم يعرف بعد الوظيفة التى تلعبها هذه المواد .

رابعاً : أثر المبيدات الحشرية على النظم الحيوية الكيميائية فى العصب
Action of insectieides on the biochemical mechanism of nerve

تعتبر معظم المبيدات الحشرية الشديدة التأثير سموماً عصبية ، وبعضها يظهر تأثيراً على العمليات الحيوية فى العصب . والمبيدات الحشرية ، مثل الـ د.د.ت ، والبيرثريم ، والنيكوتين ؛ إذ تنتج نشاطاً زائداً Hyperactivity فى الجهاز العصبى للحشرة ، ولكن لم يظهر أى منها تأثيراً على الكولين إستريز ، أو أى من الإنزيمات النشطة فى العصب . وقد أظهر العديد من المركبات القوية التأثير كمثبطات للكولين إستريز خارج جسم الحشرة in vitro قدرتها كمبيدات حشرية . وتتبع هذه المجموعة إسترات الفوسفات العضوية ، وإسترات حمض الكاربميك . وبعض المبيدات الحشرية المهمة تجاريًّا ، والتى تتبع هذه المجموعة ، لا تظهر تأثيراً كمثبطات للكولين إستريز ، كما أنها لا تنتج تأثيرها القاتل إلا إذا تحولت إلى مركبات أخرى داخل جسم الحشرة : فمركب الباراثيون Parathion ليس له تأثير على الكولين إستريز ، ولكنه يتحول داخل أنسجة الحشرة والثدييات إلى مثبط للإنزيم ، حيث يتحول إلى الباراكسون . وتظهر الأجسام الدهنية كأكثر الأنسجة الحشرية التى تحدث هذا التحول . أيضاً فإن مركب الشرادان Schradan لا يظهر تأثيراً على الكولين إستريز ، ويتحول داخل الأنسجة الحشرية والحيوانات الراقية إلى مركب نشط . ويبدو أنه عبارة عن مشتق من Hydroxymethyl . وهذه العملية

عبارة عن عملية أكسدة Oxidation . ويقال إن اختلاف حساسية الحشرات لمركب الشرادان لا يرجع إلى اختلاف قدرتها فى أكسدة المبيد ، ولكن يبدو أن ذلك يرجع إلى عدم نفاذية الجهاز العصبى للمركب الناتج من الأكسدة فى الأنواع المقاومة ، والعكس فى الأنواع الحساسة . وللمبيد (DDVP) قدرة على تثبيط كولين إستريز رؤوس الذباب المنزلى أقوى من تثبيطه لكولين إستريز مخ الفيران . ويرجع ذلك إلى قدرته العالية فى التوافق أو الانجذاب مع الإنزيم الحشرى ، بالإضافة إلى أن التثبيط يتم ببطء فى مخ الفيران . ولازالت المجهودات المبذولة لتحديد الأثر البيولوجى لهذه المبيدات الحشرية غير معروف ، وذلك لعدم توفر المعلومات عن الدور البيوكيميائى لنظام الأسيتيل كولين ، والكولين إستريز .

ملحوظـــة

يمكن أن نتوقع أن الأسيتيل كولين نفسه يعتبر سمًّا عصبيًّا قويًّا فى الحشرات ، حيث إن نتيجته النهائية تعادل تأثير مثبطات الكولين إستريز ، ولو أنه قد ثبت عمليًّا أنه غير مؤثر عند حقنه فى الحشرات ، أو عند تغطيته للحبل العصبى ، حيث إنه يحتاج إلى تركيزات عالية جدًّا لإحداث تأثيرات واضحة . ومن المعتقد أن عدم نفاذية الغلاف العصبى لهذه المادة تحمى الأعصاب نفسها من قوة تأثيره كمادة موصلة .

الفصــــل الرابــع

طرق التأثير والسمية النوعية للمبيدات

أولاً : مجموعة المبيدات الحشرية غير العضوية .
ثانياً : المبيدات الحشرية العضوية من الأصل النباتي .
ثالثاً : المبيدات الكلورينية .
رابعاً : المبيدات الفوسفورية العضوية .
خامساً : مبيدات الكاربامات .

الفصـل الرابــع

طرق التأثير والسمية النوعية للمبيدات

Mode of action and specific toxicity of insecticides

من المعروف أن المبيدات الحشرية تتميز بقدرتها على إحداث الأثر السام للإنسان ، خاصة فى المناطق الزراعية التى يتعرض فيها العاملون فى هذا الحقل لأنواع التسمم المختلفة ، مثل : التسمم الحاد Acute poison ، أو المزمن Chronic poison . ومن الأهمية قبل التوصية باستخدام المبيد أن يعرف مدى تأثيره الإبادى على الآفة مجال الدراسة ، وكذا تأثيره على الإنسان وحيوانات المزرعة ، وكيفية علاج التسمم Therapy بالنسبة للإنسان وحيوانات المزرعة ، وكذا اتخاذ الاحتياطات اللازمة لمنع التسمم Precautions . ولا توجد مضادات علاجية Antidote لكثير من السموم ، وعليه .. فالعلاج غالباً ما يكون وفقاً لظهور الأعراض . وفى معظم الأحوال لا توجد معلومات عن نوع التفاعل الكيميائى ، وخاصة عند تقديرها فى البول Urine ، والدم Blood ، والأحشاء Viscera . وقد يسبب ذلك مشاكل كثيرة عند تصنيع واستخدام المبيد . وللأسف الشديد لم تقدر محتويات البول والدم والأحشاء لكثير من المبيدات فى الإنسان .

أولاً : مجموعة المبيدات الحشرية غير العضوية — Inorgnic insecticides

١ ــ المعادن الثقيلة — Heavy metals

(أ) التأثير على الحشرات

أصبح استخدام المعادن الثقيلة محدوداً جدًّا فى عمليات المكافحة ، وذلك لشدة ضررها على أنواع الكائنات الحية الأخرى . وعموماً .. فإن هذه المركبات تعتبر سموماً بروتوبلازمية ، وأهمها أملاح الزئبق والنحاس . وترجع طريقة تأثيره إلى قدرته على ترسيب البروتين وإبطال خواصه الإنزيمية . وقد لوحظ أن لنوع العنصر تأثيره على كفاءة المبيد . وعلى ذلك .. فسمية الزرنيخات والزرنيخيت يتم ترتيبها على النحو التالى وفقاً لنوع العنصر الفلزى :

الحديد > الزنك > الماغنسيوم > الكالسيوم > النحاس > الرصاص : الزرنيخات

الزنك > الحديد > الرصاص > الكالسيوم > النحاس > المغنسيوم : الزرنيخيت

(ب) التأثير على الحيوانات الراقية

النحاس

يدخل النحاس الجسم عن طريق الفم كنتيجة لتعاطى الحيوان لأحد أملاحه . ويتخلص الجسم ببطء من النحاس ، ويتم تخزينه فى الكبد بتركيز معين ، ثم ينطلق للدم ليحدث أعراض التسمم . والتسمم الحاد بالنحاس نادر الحدوث ، فتقدر الجرعة السامة بحوالى ٢٠ ملليجرام/كيلوجرام . واستمرار تعاطى الحيوان لكميات صغيرة منه لفترة طويلة يؤدى فى النهاية إلى الموت .

الرصاص

يدخل الرصاص للجسم عن طريق الفم ، وذلك كنتيجة لتعاطى مواد غذائية محتوية على واحد من مركباته . ويعتبر الرصاص قليل الامتصاص خلال القناة الهضمية ، حيث يخرج معظمه مع البراز ، ويبلغ الجزء الممتص من ١ ــ ٢٠٪ . ويسلك الجزء الممتص طريقه على النحو التالى :

يسير فى الدم إلى الكبد ، حيث يفرز جزء بواسطة الصفراء ، وجزء آخر يخرج فى البول عن طريق الكليتين ، وقد يفرز جزء منه فى اللبن . وبتكرار وجود الرصاص قد يختزن جزء فى العظام والكبد والكليتين . وقد وجدت آثار قليلة منه فى القلب والرئتين والعضلات والمخ . والظاهرة المميزة لتسمم الرصاص هى تضخم الكلية ، كما أنها تجعل العظام سهلة الكسر . وتقع الجرعة السامة ما بين ٠,٣ ــ ١,٣ ملليجرام/ كيلو جرام .

٢ – مشتقات الأحماض غير العضوية Inorganic acid radicals

وهى عبارة عن الفلوريد Fluoride ، والفلوسليكات Fluosilicates ، والفلوالومينات Fluoaluminates ، والبورات Borates ، والزرنيخيت Arsenites ، والزرنيخات Arsenates ، وهى تعامل عموماً كسموم معدية ، ولو أنها قد تظهر تأثيرات متوسطة كسموم بالملامسة .

(أ) مركبات الزرنيخ Arsenical compounds

تعتبر أكاسيد وأحماض وأملاح الزرنيخ سموماً معدية ، ولو أن لها تأثيراً محدوداً كسموم بالملامسة . وأملاح الزرنيخور أشد مفعولاً من أملاح الزرنيخيك .

أعراض التسمم على الحشرات

عند حقن يرقات Prodenia eridania بزرنيخات الرصاص تظهر أعراض التسمم على النحو التالى :

١ ــ الامتناع عن تناول الطعام .
٢ ــ القيء المستمر .
٣ ــ الخمول .

٤ ــ الموت .

وعند حقن الصرصور الأمريكى بالزرنيخات أو الزرنيخيت يؤدى إلى ظهور الأعراض التالية على الترتيب :

١ ــ نقص النشاط .

٢ ــ فقد التوازن .

٣ ــ حركة ضعيفة جدًا عند التعرض لمنبه .

٤ ــ عدم التأثر الكامل .

الأعراض الداخلية

١ - التأثير الهستولوجى للخلايا الطلائية

تحلل الخلايا الطلائية للمعى الأوسط ، مع تمزق الجدر وظهور فراغات فى السيتوبلازم ، كما أن كروماتين الأنوية يبدو فى صورة منكمشة ، وتظهر هذه الأعراض فى يرقات Prodenia عند معاملتها بزرنيخات الكالسيوم ، وأكسيد الزرنيخور ، وزرنيخيت الكالسيوم . وقد لوحظ أن الجرعات المتوسطة تؤدى إلى زيادة فى الانقسام الخلوى للخلايا الطلائية للجراد ، بينما تسبب التركيزات العالية انفصالاً فى الخلايا الطلائية عن الغشاء القاعدى . وهذه العملية تؤدى فى النهاية إلى حدوث تحلل للسيتوبلازم .

٢ ــ التأثير على الدم

تظهر مركبات الزرنيخ تأثيراً على الدم من حيث عدد الخلايا وحجم الدم . فقد لوحظ أن أكسيد الزرنيخور يقلل من عدد خلايا الدم فى الصرصور الشرقى من ٣٥٠٠٠ إلى ٧٠٠٠ لكل ملم^{٣} . كما أن المعاملة بالملامسة بزرنيخيت الصوديوم للجراد الصحراوى أدت إلى زيادة انقسام الخلايا ، وظهور الفراغات الخلوية ، وتحلل الكروماتين Chromatolysis ، وتكسر جدر خلايا الدم . والمعاملة المعدية للنطاط بزرنيخيت الصوديوم أدت إلى ظهور كرات دم كبيرة غير عادية Abnormal macro-blood cells ، بالإضافة إلى التغيرات السابقة . بالإضافة إلى ما سبق ، فإن لمركبات الزرنيخ تأثيراً على حجم الدم Blood volume . أيضاً فإن للزرنيخات تأثيراً واضحاً فى انخفاض تركيز المركبات النيتروجينية فى الدم .

٣ ــ ظهور البقع السوداء

وتظهر هذه البقع فى الخلايا الطلائية والعضلات ، ويرجع هذا إلى اتحاد الزرنيخ مع الكبريت ، وتكوين مركبات كبريتية غير ذائبة . وتعتبر مجموعة الكبريت فى الأنسجة مجموعة متخصصة كمستقبل للزرنيخ . ويعتقد أنه يوجد فى العديد من الحشرات لخفض السموم الزرنيخية من مجموعة SH الحرة فى الأنسجة بمعدل ٢٠ ــ ٨٠٪ من كميتها .

٤ ــ انخفاض معنوى فى استهلاك الأكسجين ، وارتفاع تدريجى لمعامل التنفس

طريقة تأثير مركبات الزرنيخ على الحشرات

مركبات الزرنيخ عبارة عن سموم بروتوبلازمية .. وهناك ثلاثة عوامل مرتبطة بسمية الزرنيخ ، وهى :

١ ــ تبطل الزرنيخات تكوين مادة Adenosine triphosphate (ATP) ، وأن لمركب الزرنيخيت تأثيراً أشد . ومن المعروف أن تكوين مادة ATP فى الجسم من الأهمية بمكان ، حيث إنها تمثل مخازن الطاقة فى الخلايا . وتقوم مركبات الزرنيخات والزرنيخيت بمنع فسفرة ADP لتحويله إلى ATP . ومنع تكوين هذه المادة يعنى فقد مصدر الطاقة ، وعليه .. فإن مركبات الزرنيخ تعتبر مانعات لتكوين الطاقة .

٢ ــ الارتباط بالإنزيمات المختلفة التى تحوى مجموعة (كب يد) ، والعمل على تثبيطها ، مثل لاكتيك ديهيدروجينيز ، وألفاجليسروفوسفات ديهيدروجينيز ، وسيتوكروم أوكسيديز ، وبيروفيك أوكسيديز .

٣ ــ الترسيب الكلى للبروتين : المواد الزرنيخية المختلفة قد تؤدى إلى ترسيب كلى للبروتين عند التركيزات العالية . ويبدو أن هذا التأثير على مجموعة (كب يد) أيضاً ، ولكن بدلاً من أن يستهدف مجموعات معينة ، فإنه يستهدف روابط الكبريت بصفة عامة ، والتى تقوم بدور كبير فى حفظ الشكل الأصلى المميز لمعظم البروتينات .

ملحوظة

الرأى السائد الآن أن تأثير الزرنيخات والزرنيخيت القاتل للحشرات يعود أساساً لتثبيط إنزيمات التنفس Inhibition of respiratory enzymes .

التأثير على الحيوانات الراقية

مركبات شديدة السمية على الحيوانات الراقية

يختلف تأثير وسمية المركبات الزرنيخية على الحيوان باختلاف الخواص الطبيعية والكيميائية للمركب المستعمل ، فالزرنيخات الثلاثية أشد سمية من الزرنيخات الخماسية ، كما أن لدرجة خشونة المادة ودرجة ذوبانها دوراً هامًّا فى درجة السمية ، فالمواد الأكثر نعومة والأسرع ذوباناً تكون أسرع امتصاصًا فى الجسم ، وبالتالى أكثر سمية . وتحدث المركبات تأثيرها السام بعد امتصاصها فى الجسم خلال القناة الهضمية أو الجلد . والجرعة المميتة من الزرنيخ عن طريق الفم تختلف حسب نوع المادة وحسب نوع الحيوان . وعموماً .. فهى تتراوح بين ٥ ــ ١٠٠ ملليجرام/كيلوجرام .

أعراض التسمم الحاد

تبدأ أعراض التسمم الحاد للزرنيخ عن طريق الفم بآلام شديدة فى المعدة ، يتبعها قىء مستمر وإسهال وتبول دموى ، ثم برودة فى الجلد ، وشحوب فى اللون ، ونقص فى التنفس ، والعطش الشديد ، وتحدث الغيبوبة والوفاة خلال أيام .

أعراض التسمم المزمن

تتوقف أعراض التسمم المزمن على ما يأتى :

١ ــ عند تعاطى الحيوانات لجرعات منخفضة أقل من المميتة ، فإن الجسم يستطيع أن يتخلص من الزرنيخ عن طريق الكلية وإفرازه فى البول ، وقد يفرز فى البراز ، أو إفرازات الجسم المختلفة . وقد وجد أنه فى حالة استعمال أكسيد الزرنيخور ، فإن الحيوان يحتاج لفترة من ١ ــ ٦ أسابيع حتى يتم إفرازه تماماً فى الجسم . وقد وجد أن الزرنيخ يفرز فى البول بعد ٦ ساعات من تعاطى الحيوان له . وقد يستمر فى بول المواشى لمدة ١٤ يوماً ، وفى البراز لمدة ٧٠ يوماً . وعلى ذلك فلا يعتبر الزرنيخ سمًّا متجمعاً فى الجسم ، إلا إذا أخذ بجرعات كبيرة نسبيًّا . وقد وجد أن الغنم يمكن أن يتحمل جرعات كبيرة تصل إلى ٥٠٠ ملليجرام ، والمواشى ٢٠٠٠ ملليجرام ، دون ظهور أعراض مرضية . علاوة على ذلك .. فإن الكميات الصغيرة من الزرنيخ تزيد الجسم قوة ونشاطاً وقد لوحظ أن استمرار تناول الجسم منه بكميات صغيرة يعطى الجسم مناعة ضد الكميات الكبيرة . فالمعروف عموماً أن الجسم له ما يسمى باحتمال الزرنيخ Arsenic tolerance .

٢ ــ عند تعاطى الحيوان لجرعات كبيرة أكثر مما يمكن أن يتخلص منها ، يتجمع الزائد منها ، خصوصاً فى الكبد ، وبكمية قليلة فى الكلية ، وقد يفرز فى اللبن . وعند استمرار تعاطى كميات منتظمة من الزرنيخ ، فإنه يوزع جزءاً من المخزن بالكبد إلى بعض الأنسجة الأخرى ، مثل العظام ، والجلد ، والشعر ، والأظافر وتسبب الجرعات الكبيرة تلفاً لدهون الكبد ، وظهور الكلية بلون أحمر شاحب .

علاج التسمم

ذكرنا فيما سبق أن مركبات الزرنيخ تتفاعل مع مجموعة (SH) الموجودة فى إنزيم الديهيدروجينيز ، مما يعمل على تثبيط مفعوله . ولذلك فقد وجد أن إعطاء المصاب مركبات محتوية على مجموعة (SH) ، مثل : مادة الجلوتاثيون ، والسستين تأثير فعال . ومن المواد المضادة Antidotes التى تعطى فى حالات التسمم مركب BAL (٢ ، ٣ ثنائى كبريتور البروبانول) ، حيث تعمل مجموعة (SH) فى المركب على الاتحاد بالزرنيخ لتخليص الجسم منه .

(ب) مركبات الفلور والفلوسليكات Fluorides and Floursilicates

ترجع سمية هذه المركبات إلى عنصر الفلورين، وتزداد سميتها بزيادة نسبة الذائب من هذا العنصر . فسمية فلورو الصوديوم أكبر من فلورور الباريوم لشدة ذوبان الأول عن الثانى . وهذه المركبات سموم معدية ، كما أن لها تأثيراً بالملامسة ، وهى تعتبر سموماً بروتوبلازمية .

أعراض التسمم على الحشرات

(أ) الأعراض الخارجية : تختلف باختلاف الحشرات ، وهى تنحصر فى حركات غير طبيعية وقىء . ويظهر الموت بعد ٤ ـــ ٤٨ ساعة من التعرض .

(ب) الأعراض الداخلية : عبارة عن ظهور بقع فى الخلايا الطلائية للمعى الأوسط مع تحلل النواة والسيتوبلازم .

طريقة تأثير مركبات الفلور على الحشرات

١ ـــ من المعروف أن سمية مركبات الفلور تكون على جدر الخلايا عن طريق ترسيب محتويات جدر الخلية من الكالسيوم اللازمة لصلابة جدر الخلايا .

٢ ـــ تكون الفلوريدات معقدات مع عدد من الإنزيمات التى تدخل المعادن فى تركيبها وتثبيطها . وتشمل الإنزيمات التى تحتوى على الحديد والكالسيوم والمغنسيوم . وتشمل كذلك الإنزيمات التى تحتوى على المغنسيوم مجموعة من إنزيمات الفوسفاتيز والفوسفوريليز ، وعلى وجه الخصوص إنزيم ATP-ase . وتكون معقداً من المغنسيوم فلوروفوسفات ، وبالتالى تمنع نقل الفوسفات فى تمثيل الأكسدة .

٣ ـــ قد يعمل أيون الفلوريد على تثبيط الإستريزات فى التركيزات العالية .

٤ ـــ قد تعمل مركبات الفلور على وقف تمثيل الكربوهيدرات نتيجة لتثبيط إنزيم Phospho glyceric enolase

٥ ـــ وجد أن لفلوريد الصوديوم تأثيراً جزئيًّا كمثبط للكولين إستريز فى أعصاب النحل والصراصير ، وكذلك إنزيمات الدهون فى المعى الأوسط لرتبة مستقيمة الأجنحة .

التأثير على الحيوانات الراقية

تبلغ قيمة LD50 فى الفيران ٢٠٠ ملليجرام/كجم عند تعاطى فلوريد الصوديوم ، و١٢٥ ملليجرام/كجم مع فلوسليكات الصوديوم ، و١٣٥٠٠ ملليجرام/كجم مع الكربوليت ، والذى يعتبر أكثر المبيدات الحشرية أماناً للثدييات .

(أ) التسمم الحاد

تتلخص أعراض التسمم الحاد فى تلف شديد للأنسجة المخاطية المبطنة للجهاز الهضمى ، وزيادة

اللعاب ، وآلام فى المعدة ، وقىء وإسهال ودوار ثم اختلاجات شبيهة بالصرع ، وشحوب أو صفرة ، ثم نقص سرعة التنفس ، ويحدث الموت نتيجة للفشل فى عملية التنفس أو هبوط فى القلب .

(ب) التسمم المزمن

يتم تخزيم الفلورين الذى يمتصه الجسم فى الأنسجة والأسنان ، ولا يعرف على وجه التأكيد الصورة التى يخزن عليها . ويحتاج الجسم لفترة طويلة حتى يتشبع الهيكل العظمى بالفلورين . وعندما يرتفع التركيز بدرجة لا تتحملها الأنسجة ، فإنه ينطلق فى صورة حرة محدثاً أعراض التسمم التالية :

١ ـــ ظهور بقع ملونة على الأسنان .

٢ ـــ فقد الشهية ، وضعف العظام ، وسهولة كسرها .

٣ ـــ إفراز الفلور فى البول واللبن .

علاج التسمم

يلاحظ من أعراض التسمم السابقة أنها نتيجة عدم انتظام انفراد الكالسيوم فى الجسم ، حيث يعمل الفلورين الحر على ترسيب الكالسيوم على حالة فلوريد الكالسيوم ، ولذلك يعطى ماء الجير كمادة مضادة للتسمم لترسيب الفلورين .

ثانياً : المبيدات الحشرية العضوية من الأصل النباتى **Botanical insecticides**

١ - مركبات البيرثرين **Pyrethrins**

إن سمية مركبات البيرثرين للثدييات والطيور ضعيفة ، ويرجع ذلك إلى درجة حرارة الجسم العالية لتلك الحيوانات ، حيث تسمح للإنزيمات بتحليل البيرثرين بمعدلات كافية تفقد المفعول السمى للجرعات تحت المميتة . وعليه .. فإن حساسية الحشرات للبيرثرين لا ترجع إلى صغر الحجم ، بل إلى أنها من ذوات الدم البارد ، والتى لا تستطيع إبطال المفعول السمى للبيرثرين . وتسبب الجرعات الصغيرة ما يطلق عليه الصدمة العصبية knock down ، وهو تأثير مؤقت وغير دائم . ودائماً تكون الجرعة المميتة أعلى من الجرعة المسببة للشلل .

أعراض التسمم على الحشرات

(أ) الأعراض الخارجية : هى الأعراض النموذجية للسموم العصبية ، وتتلخص فى :

الموت ← الشلل ← إتجافات ← هياج

↓ نتيجة لفشل التنفس

(ب) الأعراض الداخلية : البيرثرين يعتبر سمًّا عصبيًا نموذجيًا ، فهو يؤدى إلى خفض التوصيل العصبى إلى $\frac{1}{5}$ الحالة العادية . ويعتقد أن البيرثرين يدخل الغمد العصبى لقدرته على

الذوبان فى الليبيدات ، ويستطيع أن ينتشر فى الجسم عن طريق الأعصاب . ويلاحظ فى قطاع الحبل العصبى ظهور الأعراض التالية :

١ ــ تكتل كروماتين الخلايا العصبية
٢ ــ تآكل دهون الغمد الميلينى .
٣ ــ ظهور فراغات فى الخلايا العصبية .
٤ ــ تحلل كروماتين الأنوية .
٥ ــ تظهر بقع فى الحبل البطنى والمخ كنتيجة للتغيرات التى حدثت فى الأنسجة . وتعتبر هذه البقع مميزة للتسمم بالبيرثرين ، فهى لا تظهر فى النيكوتين أو الروتينون إلا إذا استخدمت بتركيزات مرتفعة جدًا كافية لإحداث الصدمة العصبية المميتة . وهناك أنسجة أخرى تتأثر بالبيرثرين بدرجة أقل ، وهى العضلات ، حيث تظهر فراغات الخلايا العضلية وبشرة الجليد .

ملحوظـة

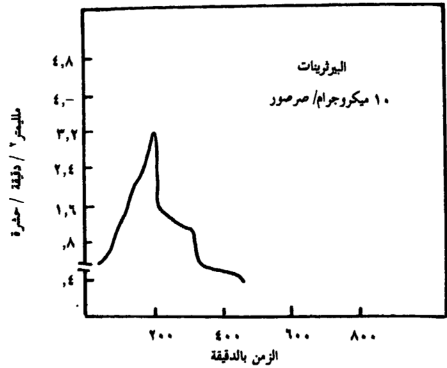
يعتبر البيرثرين سمًا عصبيًا سريع التأثير بالملامسة عن طريق الجلد ، حيث يسبب شللاً سريعًا للحشرة ، غير أنه فى حالة استعمال جرعات غير مميتة ، فإن الحشرات تعود إلى طبيعتها بعد ساعات .

التأثير على الحشرات

يرجع تأثير البيرثرين إلى الفعل المباشر على الجهاز العصبى المركزى . وتأثيره كسم معدٍ ضعيف جدًا نتيجة لتحلله فى القناة الهضمية إلى مواد غير سامة . ويبدو أن للبيرثرين تأثيرًا سامًا محليًا ، حيث إنه يسبب شللاً جزئيًا فى مكان المعاملة . ومازالت الآراء غير مؤكدة ، على اعتبار أنه سم عضلى عصبى Neuromuscular poisons ، أو سم عصبى فقط . وتبعًا للرأى الثانى .. فإن فقد شكل العضلات Muscle tone يرجع إلى تأثير عصبى أولاً ، وأن التغيرات الهستولوجية فى العضلات تحدث كمرحلة ثانية . أما الرأى الأول فيعضده أن عضلات المعدة المفصولة من الأعصاب قد فقدت شكلها ، وقاست من الشلل عند المعاملة بالبيرثرين . كما لوحظ أن مركبات البيرثرين تؤثر على معدل استهلاك الأكسجين كما فى شكل (٤ــ١) .

التأثير على الحيوانات الراقية

تعتبر مركبات البيرثرين من أكثر المبيدات سلامة على الحيوان . وتبلغ LD50 الحادة الفمية للفئران ٥٨٤ ــ ٩٠٠ ملليجرام/كجم ، والجلدية أكثر من ١٥٠٠ ملليجرام /كجم ، فلم تحدث لها حالة تسمم نتيجة تعاطى المبيد عن طريق الخطأ ، ويرجع ذلك إلى هدم المبيد فى أنسجة الحيوانات ذات الدم الحار ، وليس لها تأثير مزمن . وفى حالة حقنه يتم إجراء غسيل معدة بالكيروسين للتخلص منه .



شكل (٤ - ١) : معدل استهلاك الأكسجين بعد حصته الصرصور الأمريكى بالبيرثرين .

وقد وجد أن LD50 للفئران عن طريق الفم حوالى ٨٢٠ مع البيرثرينات ، و٩٢٠ مع الإليثرينات ، و١٤٠٠ مع السيكلترين ، و٤٠٠٠٠ ملليجرام/كجم مع الداى ميثرين . ومن هنا تظهر أهمية هذه المركبات عند معاملتها على الكائنات الحية ذات العلاقة بالحيوانات الراقية ، كرش الحيوانات المنزلية ، أو معاملة الحبوب المخزونة ، أو الخضروات ، أو الثمار .

والجدول (٤ - ١) يوضح LD_{50} لبعض مبيدات البيرثرويدات المصنعة عند معاملة الفئران فميًا ، وعن طريق الجلد .

النظرية الحديثة لتفسير طريقة فعل البيرثرويدات

Mode of action of pyrethroids

لتوضيح الفعل العصبى الفسيولوجى للبيرثرينات المصنعة نعيد ما هو معروف من أن الخطوة الأولى لفعل أى مبيد حشرى هو تخلله جسم الحشرة من خلال الكيوتيكل أو الفم أو الجهاز التنفسى ، والمبيدات التى تنجح فى الدخول تهاجر إلى الأنسجة المختلفة خلال الجهاز الدورى المفتوح . وبعض المبيدات قد تفقد سميتها قبل أن تصل إلى الهدف ، فقد ثبت دور مجموعة إنزيمات MFO فى الانهيار التمثيلى للمبيدات الفوسفورية ، والكربامات ، ومشتقات الـ د.د.ت : وقد تنتج مركبات أكثر سمية بعد التمثيل . ويصل المركب الأصلى أو المنشط للهدف ويؤثر غالبًا على الجهاز العصبى . وتحدث سلسلة من الأعراض نتيجة للخلل فى الحشرة ، وتنتهى بالموت . وبخلاف

جدول (٤ - ١) : سمية البيروثرويدات ضد الفئران عن طريق الفم والجلد .

المبيـد	الجرعة الفمية الحادة (LD50) مللجم/كجم	الجرعة الجلدية الحادة (LD50) مللجم/كجم
Cypermethin (CCN52)	٣٠٣ ـ ٤١٢٣	٢٤٠٠ (أرانب)
Fenvalerate (Sumicidin)	٣٠٠ ـ ٦٣٠	٥٠٠٠
Permethrin (Talcord)	٤٣٠ ـ ٤٠٠٠	ـ
Resmethrin (Chryson)	٢٠٠٠	٣٠٠٠
Alttethrin (Pynamin)	٩٨٠ ـ ٩٢٠	ـ
Flucy thrinate (Cybolt)	٣٤٧	٢٠٢٢
Cyfluthrin (Baythroid)	٥٠٠ ـ ٨٠٠	٥٠٠٠
Cypermethrin (Fenom)	١٢٧٥	٤٠٠٠
Cypermethrin (Polytrin)	٣٨٦٣	٤٠٠٠

الثدييات لا تموت الحشرات نتيجة لتعطيل وظيفة عضو واحد هام فقط ، وإنما تحدث نتيجة لسلسلة معقدة من التفاعلات فى مختلف الأعضاء ، مثل : خلل التمثيل ، وشكل الجهاز العصبى الداخلى . وتتميز أعراض تسمم الحشرات بالبيرثرويدات بالتتابع بداية من النشاط أو الهياج المفرط ، يليه شلل الأرجل ، ثم الانهيار الجسدى الكامل . وبعد ذلك ، وتبعاً لنوع البيرثرويد ، تموت بعض الحشرات ، بينما يعيش البعض الآخر . وتوضح الأعراض الداخلية أن الجهاز العصبى هو مكان فعل المبيدات الحشرية البيرثرويدية عند مضخة الصوديوم على غشاء المحور العصبى ، والتى تتحكم فى توصيل النبضات العصبية .

درست العلاقة بين الفعل السام ودرجة تثبيط إنزيم الجلوتاميك ديهيدروجينيز ، وكذا درجة تعطيل التوصيل العصبى ، ولم يثبت وجود مكان محدد لإحداث التسمم العصبى ، وإن كان هذا التأثير يزداد كلما زادت قطبية البيرثرينات . ومعظم البيرثرينات الفعالة ضد الحشرات تنشط الحبل العصبى البطنى المعزول من سمك الـ Cray Fish ، مما يزيد من معدل تفريغ وانطلاق السيالات العصبية .

ولقد ثبت أن البيرثرينات تؤثر بنفس طريقة الـ د.د.ت المعروف بأثره على الجهاز العصبى الطرفى فى الحشرات ، كما أن البيرثروم والـ د.د.ت ذوا علاقة سالبة بين الفاعلية والحرارة ، حيث تزداد فعاليتهما بنقص الحرارة . ولقد ثبتت فعالية البيرثرينات على الجهاز العصبى المركزى ، حيث وجد أن

الفعل الصارع تتوقف سرعته على المسافة بين مكان المعاملة القمية للمبيد والجهاز العصبى المركزى . وعند تحليل نشاط الجهازين العصبى المركزى والطرفى اتضح ما يلى :

١ — الفعل الصارع يرتبط بمقدرة المركب على إحداث تيارات من النبضات العصبية فى المحاور الحسية الطرفية .

٢ — سمية البيرثرينات عملية مؤقتة ، حيث إن المركب لو استطاع مقاومة عملية التمثيل والانهيار لمدة طويلة ، فإنه يستطيع التجمع فى الجهاز العصبى المركزى بجرعات سامة بصرف النظر عن التأثير الصارع .

٣ — تعتبر نتائج دراسات العلاقة بين التركيب والفاعلية مضللة إذا لم تأخذ فى الاعتبار دراسات التمثيل .

ولقد درست كذلك العلاقة بين التركيب والانهيار البيولوجى مع الإسترازات والإنزيمات المؤكسدة فى ميكروسومات كبد الفأر . ولقد ثبتت أهمية الإسترازات فى تمثيل إسترات الكحولات الأولى للسيكلوبروبان كربوكسيليك أسيد مع السلسلة الجانبية فى الوضع trans ، مثل : الأيزوبيوتينيل ، أو الداى هالومثيل على السيكلوبروبان (ك٣) . أما الـ MFO ، فهو يؤثر على تمثيل الكحولات الثانية ، ويقلل وجود مجموعة السيانو فى الكحول بدرجة كبيرة معدل التحلل المائى الإنزيمى والأكسدة . ولقد وجد أن المعاملة المسبقة للحيوانات بمثبطات الإسترازات أو الإنزيمات المؤكسدة تزيد من حساسية الحيوانات للتسمم بالبيرثرينات .

طريقة فعل البيرثرينات المصنعة

وتعمل البيرثرينات على تنبيه الجهاز العصبى المركزى ، وكذا الألياف العصبية الطرفية . ويؤدى هذا التنبيه إلى تكرار تفريغ وإطلاق الشحنات Repetitive discharges ، ويلى ذلك حدوث الشلل . وقد درست حديثًا ميكانيكية فعل البيرثرينات على الليفة العصبية ، وقد وجد أن البيرثرينات والإليثرينات تنبه أولاً الخلايا والألياف العصبية ، ثم تؤدى إلى إحداث الشلل لكل منهما . وتسبب الإليثرينات عند معاملتها بتركيزات منخفضة إلى زيادة الجهد السالب بعد الموجب Negative after potential ، والتى تلى قمة الجهد الموجب Spike action potential . وقد يرجع ذلك إلى تراكم بعض المواد المسببة لعدم الاستقطاب Depolarization حول الألياف العصبية . وتؤدى زيادة الجهد السالب إلى تكرار إطلاق الشحنات ، والتى تؤدى إلى حدوث حالة النشاط الفائق Hyperactivity ، والارتجافات Convulsion فى الحشرات التى تعرضت للمبيد . أما مع التركيزات المرتفعة فتسبب البيرثرينات والإليثرينات وقف التوصيل العصبى الذى يحدث الشلل .

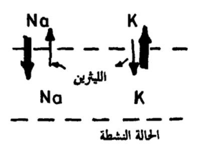
ويعتبر الغشاء العصبى المكان الهام لإحداث الإثارة Excitation . وتحت ظروف التنبيه ، فإن الغشاء العصبى يزيد من مستوى توصيل الصوديوم والبوتاسيوم ، والذى يؤدى إلى إحداث الإثارة ، وإنتاج الجهد الموجب . وهذه التغيرات فى التوصيل العصبى تعتبر عمليات فسيوكيميائية لا ترتبط

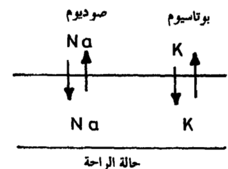
مباشرة بالتمثيل . وقد وجد حديثاً أن الإليثرين يؤدى إلى تثبيط زيادة التوصيل العصبى ، وبالتالى تؤدى إلى وقف التوصيل العصبى تماماً شكل (٤—٢) .

والآن ، وبعد الاستخدام المكثف للبيرثرينات فى مكافحة الآفات فى مصر ومعظم بلدان العالم ، لا يمكن القول بوجود مكان واحد لإحداث الضرر مسئول عن التسمم والقتل بالبيرثرينات . ويعتقد أن المواضع البيوكيميائية تمثل الأمكنة الأكثر احتمالاً جنباً إلى جنب مع التأثيرات العصبية الأولى ، خاصة ما يتعلق منها بإنتاج الطاقة ، حيث أظهرت الدراسات الحديثة (حسين ١٩٨٧) حساسية الميتاكوندريا صوديوم بوتاسيوم ، أدينوسين ثلاثى الفوسفاتيز عند معاملة يرقات بعوض الكيولكس ببعض البيروثريدات المخلقة ، وذلك بمعدل أكبر من الميتاكوندريا مغنسيوم ، أدينوسين ثلاثى الفوسفاتيز .

التغيرات البيوكيميائية بفعل البيرثرينات

مازال ارتباط التغيرات البيوكيميائية بفعل البيرثرينات مجهولاً . وقد لوحظ أن إنزيم الكولين إستريز فى الحشرات لا يثبط داخل جسم الحشرة ، بينما لوحظ تثبيط إنزيم السيتوكروم أوكسيديز خارج جسم الحشرة . وهناك بعض الآراء التى تشير إلى إطلاق مادة سامة من أعصاب الصراصير المسممة بالبيرثرينات أطلق عليها التوكسين العصبى النشط Neuroactive toxin ، وهذه المادة السامة تنتج من الأعصاب المسممة ذات النشاط الفائق ، وهى مسئولة عن إحداث تنبيه عصبى لحدوث حالة الشلل .





شكل (٤ - ٢) : ميكانيكية فعل الاليثرينات على الألياف العصبية .

ـــ يوضع حجم Na ، K تركيز الصوديوم والبوتاسيوم المتدرج عبر الغشاء العصبى .

ـــ توضح الأسهم سريان الأيونات .

ـــ تعطل توصيلات كل من الصوديوم والبوتاسيوم فى الحالة النشطة للعصب بواسطة الإليثرين .

٢ ـــ النيكوتين Nicotine

يعتبر النيكوتين سمًّا سريعًا وحاسمًا للحشرات ، كما أنه مبيد قوى بالملامسة ، وهو أيضاً سم معدى قوى . ويعتبر النيكوتين سمًّا عصبيًّا

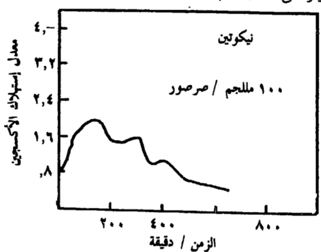
أعراض التسمم فى الحشرات

(أ) أعراض التسمم الخارجية : نفس أعراض السموم العصبية ، وتظهر بسرعة أكبر من البيرثرين بحوالى ١٠ مرات . وفى حالة يرقات حرشفية الأجنحة لوحظت حالة تقيىء مرتبطة مع الارتجافات الشديدة قبل ظهور الشلل .

(ب) أعراض التسمم الداخلية : يقطن مكان التأثير لمبيد النيكوتين فى الشبك العصبية Synapses بين الألياف العصبية الموجودة فى العقد العصبية . ويسبب النيكوتين فى الجرعات المنخفضة زيادة فى سرعة التيارات العصبية ، بينما تتوقف القدرة فى التركيزات العالية على التوصيل العصبى تماماً . وقد يحدث النيكوتين زيادة مضاعفة فى عدد ضربات القلب ، يعقبها انخفاض وتوقف القلب قبل الموت . وتؤدى التركيزات المنخفضة إلى زيادة مؤقتة فى ضربات القلب ، بينما تؤدى التركيزات العالية إلى توقف القلب تماماً . وقد وجد أن الأمراض الهستولوجية تتلخص فى تحبب سيتوبلازم الأجسام الدهنية ، وتحلل جدر خلايا الأينوسايت .

طريقة تأثير النيكوتين على الحشرات

يحتل تأثير النيكوتين اهتماماً كبيرًا لوجود تشابه فى تأثيره مع بعض التأثيرات الناتجة عن الأسيتيل كولين المسئول عن توصيل السيالات العصبية فى مراكز الشبك العصبية . ومازال غير معروف إذا كان للنيكوتين تأثير على إنزيمات النسيج العصبى ، فقد وجد أنه لا يؤثر على نشاط إنزيمات Dehydrogenase catalase المستخرجة من الجهاز العصبى المركزى . ويقال إن النيكوتين يدخل فى نظام التأكسد والاختزال فى الخلية العصبية Oxidation—reduction System . وقد وجد أنه عند شفاء العقدة العصبية المعاملة بالنيكوتين ، فإن معاملتها مرة ثانية لا يتسبب فى وقف التوصيل العصبى ؛ أى تتكون حالة مناعة للمعاملات التالية ، وهذا خلاف المبيدات الفوسفورية Anticholin esterase . كما لوحظ أن النيكوتين يؤثر على معدل استهلاك الأكسجين فى الحشرات انظر الشكل (٤—٣) .



شكل (٤ – ٣) : معدل إستهلاك الأكسجين فى الصرصور الأمريكى المحقون بالنيكوتين .

التأثير على الحيوانات الراقية

إن النيكوتين مبيد شديد السمية ، سريع المفعول ، يحدث الموت سريعًا خلال ٥ ــ ٣٠ دقيقة ، ويحدث التسمم عن طريق الفم والجلد (الجرعة الفمية للفأر LD50 = ٦٠ ملليجرام/كجم ، وبالنسبة للأرنب عن طريق الجلد = ٥٠ ملليجرام/كجم) ، وبالنسبة للفم ، فقد وجد أن أقل جرعة مميتة للإنسان هى ٦٠ ملليجرام/كجم ، ويحدث الموت بعد ٥ ــ ٣٠ دقيقة . ويمكن للنيكوتين أن يمتص خلال الجلد واللسان والعين ، وذلك بسرعة أكبر من امتصاصه خلال المعدة . كما أن أبخرته تمتاز بأنها تمتص خلال الرئة . وتظهر أعراض التسمم فى صورة (صداع ــ دوار ــ اضطراب فى الرؤية أو الشم ــ ارتباك عقلى ــ فقدان فى النشاط ــ سرعة فى التنفس ــ ارتجافات ثم إغماء ــ صعوبة التنفس ، وأخيرًا تشنج تعقبه الوفاة) . ويحدث الموت كنتيجة للفشل فى عملية التنفس .

التسمم المزمن

لا يمثل مشكلة خطيرة ، حيث إن النيكوتين مادة قلوية طيارة سريعة الفقد من على النبات ، غير أن مخلفات أملاحه غير القابلة للتحلل المائى (أو النيكوتين المرتبط) تكون خطرة . ويمكن للجسم أن يتخلص من الجرعات غير المميتة بتحويل النيكوتين السام إلى مركبات غير سامة . وتحدث عملية الهدم بكثرة فى الكبد ، وبقلة فى الرئتين ، والكليتين ، والعضلات ، والمخ . ويتخلص الجسم من جميع النيكوتين ونواتج هدمه فى حوالى ١٦ ساعة تقريبًا من تعاطى المادة بإفرازه فى البول .

Nicotine $\xrightarrow{\text{detoxification}}$ Nicotyrine + Methyl pyridine + Dimethylamine

ملحوظة

يتم علاج التسمم بغسيل المعدة بمادة Tanin (شاى قوى) ، وتعاطى شاركول نشط ، أو برمنجنات البوتاسيوم .

٣ – الروتينون **Rotenone**

من السموم ذات الأثر البطىء على الحشرات . وهو يعمل كسم بالملامسة ، وسم معد ، وليس له تأثير مدخن . وهو سم عصبى .

التأثير على الحشرات

تختلف طريقة دخول السم باختلاف طبيعة الحشرة ، فهو ينجح كسم بالملامسة فى الحشرات الرخوة ، مثل المنّ ، بينما لا يؤثر كسم بالملامسة فى الحشرات ذات الكيوتيكل الصلب ، مثل

الخنافس ، والتى تعتبر ذات حساسية عالية للبيرثرين . ويحقن هذه الحشرات بالروتينون يحدث الموت ، مما يثبت أن الكيوتيكل المقوى هو العامل المسبب للمقاومة . ويعمل الروتينون كسم فعال ليرقات حرشفية الأجنحة والخنافس ، ولو أنه فى حالة يرقات Prodenia وجد أنه يمر خلال القناة الهضمية ، دون أن يهضم أو يمتص معظمه ، حيث لوحظ أن كمية السم التى تخرج من البراز تعادل الكمية التى تناولتها الحشرة .

أعراض التسمم فى الحشرات

(أ) الأعراض الخارجية

يظهر تتابع أعراض السمية فى دودة الحرير وأبى دقيق الخبازى عند معاملتها بالروتينون بالملامسة على النحو التالى :

١ ـــ اليومين الأولين : خمول وامتناع عن تناول الطعام .
٢ ـــ من ٢ ـــ ٦ أيام تسكن الحشرات .
٣ ـــ من ٦ ـــ ٨ أيام شلل مصحوب بارتخاء كامل للعضلات .
٤ ـــ يغمق لون الدم ، ويجف الجلد ، ويستمر نبض القلب ببطء ، ويحدث الموت تدريجيًا بتآكل الأجزاء الخارجية للجسم ، وذلك قبل أن يتوقف القلب عن النبض . وقد تكون أسباب الوفاة نتيجة التأثير المثبط لميكانيكية التنفس .

(ب) الأعراض الداخلية

يظهر نقص فى معدل استهلاك الأكسجين فى الحشرات المسممة بالروتينون ، مثل : يرقات حرشفية الأجنحة ، والصراصير . وقد يرجع ذلك إلى انخفاض فى ميكانيكية التنفس ، كما أن له تأثيراً على معدل ضربات القلب (كما فى الشكل (٤ـــ٤) ، حيث يلاحظ فى ديدان الحرير المعاملة بالروتينون الأعراض التالية :

- فترة الخمول Latent period تستغرق حوالى ٤٠ دقيقة وخلال هذه الفترة لا يلاحظ أى تأثير للسم ، ولكن نهاية هذه الفترة توضح انخفاضاً فى معدل ضربات القلب عن الحالة العادية (٧٠ ضربة/دقيقة) (انظر الشكل) .
- فترة التهيج Excitation period تستغرق حوالى ١٠ دقائق ، وفيها تكون الحشرة فى حالة نشاط زائد . ويلاحظ أن معدل النبض غير منتظم .
- فترة عدم القدرة على تنسيق الحركات العضلية (التخلج أو الهزاع) Ataxia period تستغرق ١٠ دقائق ، وفيها ينخفض معدل النبض إلى ٢٠ ضربة/دقيقة .
- فترة الشلل Paralysis period ، وفيها يستمر المعدل كما سبق (٢٠ ضربة/دقيقة) ، ويظهر انخفاض مشابه فى التنفس عند معاملة الروتينون لحشرة الصرصور الشرقى .

ويعتبر الروتينون مبيدًا عصبيا مسببا للشلل ، وقد وجد عند المعاملة بتركيزات عالية كافية لإحداث صدمة للذباب المنزلى توقف المخ ، وتحلل الألياف Fibrolysis ، وظهور فراغات فى الخلايا العصبية .

طريقة تأثيره

يتدخل فى عملية تكوين مادة ATP ، وذلك عن طريق منع عملية الأكسدة اللازمة لتكوين هذه المادة . كما يرجع التأثير إلى توقف ميكانيكية التنفس كنتيجة لتأثير الروتينون على العضلات والأعصاب المتصلة بالجهاز القصبى ، كما يثبط الروتينون عمليات الأكسدة فى الميتوكوندريا .

تأثيره على الحيوانات الراقية

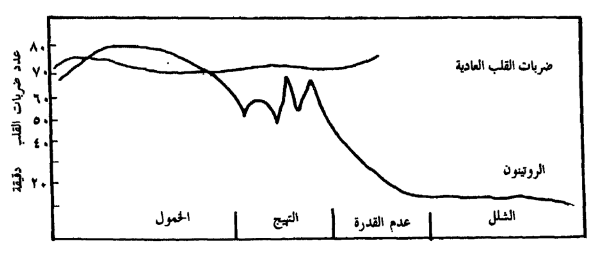
سميته للثدييات والحيوانات ضعيفة ، وتبلغ LD50 الفمية للفئران ١٣٢ ملليجرام/كجم ، وهو سام للخنازير ، وشديد السمية للأسماك . فالإنسان قد يتحمل جرعة منه عن طريق الفم تصل إلى ٢٠٠ ملليجرام/كجم . وهو غير سام عن طريق الجلد ، كما أنه يعتبر قليل الخطر عند تعاطيه عن طريق الفم . وتتوقف درجة السمية على الصورة الموجودة عليها ، فالمحاليل الزيتية أكثر سمية من المعلقات الخشنة . وتعتبر مادة الروتينون ذات تأثير تخديرى لأعصاب الفقاريات ، ويكون أوضح تأثيراً على عملية التنفس .. ويمتاز التسمم الحاد بالأعراض الآتية :

(أ) تنبيه يتبعه تثبيط للجهاز التنفسى .

(ب) اختلال التوازن العضلى .

(جـ) الموت نتيجة فشل التنفس .

ويسبب التسمم المزمن تعفنًا فى خلايا الكبد .



شكل (٤ - ٤) : تأثير الروتينون على ضربات القلب فى يرقات دودة الحرير .

ثالثاً : المبيدات الكلورينية Chlorinated hydrocarbons

تتميز المبيدات الكلورينية بقدرتها على الذوبان فى الزيوت ، وعدم ذوبانها فى الماء وحينما تذوب فى الماء يمكن أن تمتص بسهولة خلال الجلد ، ويقل معدل الامتصاص عند استخدام المبيد فى صورة صلبة . وتمتاز هذه المجموعة من المركبات بقدرتها على الذوبان بسهولة فى جليد الحشرة ، وضعف نفاذها خلال جلد الحيوان .

ونظراً لقدرتها على الذوبان فى الزيوت ، فإنها تتراكم فى الأعضاء التى تحتوى على كميات كبيرة من الدهن ، مثل الكبد ، والكلية ، والطحال ، والغدة الجار كلوية ، كما أنها توجد فى اللبن . وقد أظهر الفحص الذى يعقب الموت أن هناك مظاهر مرضية فى الأعضاء التى تنجح فى هدم المبيد Detoxification Organ ، مثل الكبد ، وأيضاً فى الأعضاء التى تتخلص من المبيد Elimination organ ، مثل الكلية . وتظهر علاقة المبيدات الكلورينية بالأنسجة التى تحوى الدهون ، مثل الجهاز العصبى .

أعراض تسمم حادة يمكن تلخيصها فيما يلى

١ ـــ الهياج غير الطبيعى Hyper excitability

٢ ـــ الأرق Insomnia

٣ ـــ التشنجات المركزية والطرفية Central and peripheral convulsions ، والتى تؤدى إلى :

(أ) زرقة البشرة الناتجة عن نقص الأكسجين فى الدم Cyanosis

(ب) الفشل فى التنفس Respiratory Failure

بينما تظهر أعراض التسمم المزمن على النحو التالى

١ ـــ التهيج المعوى Gastro-intestinal irritation

٢ ـــ فقد الشهية Anorexia

٣ ـــ غثيان أو دوار Nausea

٤ ـــ النقص فى الوزن Loss of weight

٥ ـــ الإجهاد Fatigue

٦ ـــ الأنيميا Hypochromic anemia

٧ ـــ الصداع Headache

كما تؤدى هذه المبيدات إلى حساسية القلب للتنبيه السمبثاوى ، والذى ينتج غالباً بتأثير هرمون Epinephrine . ويوضح الجدول (٤ـــ٢) الجرعات المميتة Fatal doses لبعض المبيدات الكلورينية العضوية .

ولم نعرف بعد أى مضادات للتسمم بالسموم الكلورينية العضوية . وعموماً .. يجرى غسيل للمعدة Stomach levage ، كما يتم تناول المسهلات Cathartic ، مثل : الزيوت المعدنية ، وكبريتات

جدول (٤ - ٢) : الجرعات المميتة عن طريق الفم والجلد لبعض المبيدات الكلورينية .

المبيد	الجرعة الفمية الحادة LD50 مللجم/كجم	الجرعة الجلدية الحادة LD50 مللجم/كجم
Bulan	٣٠٠	-
DDT	٤٠٠	-
DDD	٣٠٠٠	-
DFDT	١٠٠٠	-
Dilan	١٠٠٠	-
Kelthane	٦٦٨ - ٨٤٢	١٨٧٠ (الأرانب)
Methoxy chlor	٦٠٠٠	-
Neotran	٥٠٠٠	-
Ovotran	٢٠٠٠	-
Perthane	٨١٧٠	-
Prolan	٤	-
Tedion	>١٤٧٠٠	١٠٠٠٠<(الأرانب)

الصوديوم لمنع امتصاص السم فى الأمعاء . وعند حدوث التشنج يحقن المصاب بمادة Pentobarbital فى الوريد لوقف التشنج ، كما يتم تناول جرعات كبيرة من الفيتامين كمصدر غذائى غنى بالبروتين والكربوهيدات والكالسيوم . ونظراً لسمية هذه المجموعة الشديدة ضد الثدييات وميلها للتخزين فى الأنسجة الحيوانية وتضخمها البيولوجى بالإضافة إلى بقائها البيئى العالى ، فهناك محاذير وقيود شديدة على استخدامها .

نماذج للسمية النوعية لبعض مبيدات هذه المجموعة

١ - الـ د.د.ت D.D.T

يعتبر الـ د.د.ت سما عصبيا بطىء التأثير نسبيا فى القتل ، وهو فعال جدًا ضد الحشرات ذات الهيكل الكيتينى Chitinous skelton ، مثل البعوض (يرقات وحشرات كاملة ، والذباب ، والفراشات ، ويتم رشه على السطوح ، وله أثر باق يمتد لمدة ٦ أسابيع على الأقل ، وهو مبيد بالملامسة يمتص خلال الجُلَيْد ، ولا يعتبر الجُلَيْد حاجزاً واقياً لدخول المبيد ، حيث إن الجرعة السامة عن طريق الملامسة تعادل الجرعة السامة اللازمة بالحقن ، بالإضافة إلى ذلك .. فإن مادة

الكيتين لها قابلية للتوافق وامتصاص الـ د.د.ت ، ومن هنا ، فإن درجة الحساسية أو المقاومة لهذا المركب ترجع إلى وجود أو غياب مادة الكيتين فى الأنواع المختلفة من الحشرات ، كما أن لحجم المساحة المعرضة من الكيوتيكل تأثيراً هاما فى درجة سمية الـ د.دت للحشرات ، حيث تتناسب نسبة الموت طرديا مع المساحة المعاملة بالمبيد . ومن المعروف أن مبيد الـ د.د.ت ينتقل بعد تخلله للجُلَيْد إلى الجهاز العصبى الطرفى .

طريقة تأثير مركب الـ د.د.ت على الحشرات Mode of action of DDT

هناك الكثير من النظريات التى تفسر طريقة فعل الـ د.د.ت ومشابهاته . وأهم هذه النظريات هى :

١ ــ يعتبر الجهاز العصبى العضلى ومراكز التقاء الأعصاب (الشبكات العصبية) هى أهم أماكن تأثير ال د.د.ت ، كما لوحظ أن محاور الخلايا العصبية قد تتأثر أيضاً بالمبيد تحت ظروف التركيزات المتوسطة .

٢ ــ لم تظهر الدراسات البيوكيميائية أى تداخل واضح للـ د.د.ت مع النظام الإنزيمى المتخصص . وقد أوضحت الدراسات الخاصة بالنشاط الكهربى للأعصاب المعاملة بالـ د.د.ت أن الموت يرجع إلى الخلل فى أداء الجهاز العصبى الوظيفى ، حيث يؤدى الـ د.د.ت إلى زيادة حدة التيارات العصبية المتجهة إلى الجهاز العصبى المركزى ، والتى تنبه الخلايا العصبية الحركية بشكل غير طبيعى ؛ مما يؤدى إلى عدم التوافق فى النشاط العصبى الحركى ، والذى يتناسب طرديا مع تركيز المبيد .

٣ ــ اقترح أن الـ د.د.ت ومشابهاته تعمل على إذابة السطح الليبيدى للمحور العصبى ، مما يؤدى إلى تشويه الغشاء المسئول عن النشاط الذاتى .

٤ ــ لوحظ أن مركب الـ د.د.ت يؤدى إلى نقص نفاذية أيون الكالسيوم داخل العصب ، كما أن زيادة أيونات الكالسيوم فى الوسط تضاد سمية مركب الـ د.د.ت ، وبالتالى فإن نقص أيونات الكالسيوم تشابه تأثير الـ د.د.ت ، حيث إن استمرار خروج السيالات العصبية يتناسب عكسيا مع تركيز أيونات الكالسيوم .

٥ ــ أشار البعض إلى أن الـ د.د.ت يرتبط بليبوبروتين الغشاء العصبى .

٦ ــ من أهم نظريات تفسير فعل الـ د.د.ت هى التى تشير إلى أن الـ د.د.ت يزيد الجهد السالب بعد الموجب ، والذى يرتبط بانبعاث البوتاسيوم فى الصراصير والثدييات ؛ مما يؤدى إلى تثبيط انطلاق البوتاسيوم . وقد ظهر أن التركيز العالى للبوتاسيوم يقلل من فعل الـ د.د.ت على العصب . كما أن مركب الـ د.د.ت يزيد من نفاذية أيون البوتاسيوم فى الجهاز العصبى للصرصور .

٧ ـــ أشار Holan عام (١٩٦٩) إلى أن نشاط الـ د.د.ت يعتمد على شكل الجزىء ، حيث ترتبط الحلقتان العطريتان للمركب بالجزء البروتينى من غشاء المحور العصبى ، بينما يتداخل الجزء القمى ، والذى يحوى مجموعة (ccl3) ، مع التوصيل العصبى الطبيعى للمحور .

٨ ـــ هناك توافق أو تجاذب بين الـ د.د.ت وكولسترول الأنسجة ، والذى يوجد فى صورة معقدة مع بعض الليبيدات الموجودة فى الخلية العصبية ، مما يسبب حالة الهياج Excitability .

٩ ـــ تشير بعض النظريات إلى أن الـ د.د.ت يثبط بطريق غير مباشر فعل إنزيمى السيتوكروم أكسيديز Cytochrome oxidase ، والسكسنيك ديهيدروجينيز Succinic dehydrogenase .

١٠ ـــ أشار Koch عام ١٩٦٩ إلى أن قدرة الـ د.د.ت على تثبيط إنزيمات ATP ترجع إلى عدم التوازن الأيونى الذي يحدث التسمم العصبي .

١١ ـــ هناك نظرية تشير إلى أن حقن دم الحشرات والحيوانات المسمم بمبيد الـ د.د.ت فى حشرة أخرى غير معاملة يؤدى إلى موتها ؛ مما يظهر وجود مواد سامة فى الدم . واقترح أن هذه المواد هى كارنتين Carnitine ، داى تيروبتين Dyterobetaine ، والكريتوبتين Cretobetaine ، إلا أن هذه المواد السامة يمكنها أن توجد فى دم الحشرات المسممة بمركبات أخرى ، مثل الديلدرين .

أعراض تسمم الحشرات بالـ د.د.ت

(أ) أعراض التسمم الخارجية

تدل الأعراض النموذجية للتسمم بالـ د.د.ت فى الحشرات على أن التأثير يكون على الجهاز العصبى ، ويظهر تتابع الأعراض على النحو التالى :

١ ـــ ارتجافات فى جميع أجزاء الجسم والأطراف تسمى DDT-jitters.

٢ ـــ عدم انتظام الحركة ، أو قد تنتظم لدرجة أن إحداث أى صوت أو حركة خارجية يؤدى إلى إظهار نشاط غير عادى على الحشرة ، بحيث تنقلب الحشرة على ظهرها ، ثم تستوى مرة ثانية فى حركات متتابعة ، حتى تفشل الحشرة فى الاستواء ، كما تفقد السيطرة على أرجلها .

٣ ـــ تظل الأرجل فى رجفات سريعة ، وينبض القلب حتى الموت الذى يتم عادة بعد ٢٤ ساعة من بداية ظهور الأعراض . وعموماً .. فإن التسمم بالملامسة يؤدى إلى سرعة موت الحشرة (١٢ ساعة) ، بالمقارنة بالتسمم عن طريق المعدة (١٧ ـــ ٤٢ ساعة) .

(ب) أعراض التسمم الداخلية

تظهر نتيجة التسمم بالـ د.د.ت مجموعة من الأعراض المرضية ، معظمها ينصب على الأعصاب ، منها :

١ ــ ذوبان جزئى فى مجارى الألياف العصبية .
٢ ــ تحلل الأنوية فى المخ والعقد العصبية الصدرية ، وكذا تكتل كروماتين الأنوية فى الألياف العصبية .
٣ ــ تكسر وتحلل أجسام جولجى فى الخلايا العصبية عند مرحلة الصرع ، وتختفى هذه الأجسام بعد الموت .
٤ ــ لوحظ أن مركب الـ د.د.ت يزيد من استهلاك الأكسجين بشكل حاد فى جميع الحشرات التى تمت دراستها . ويرتبط زمن حدوث أقصى زيادة فى الاستهلاك مع أعلى مستوى فى شدة الارتجافات ، ويرجع ذلك إلى أن النشاط العضلى الزائد الناتج من الفعل العصبى الحاد نتيجة المعاملة بالـ د.د.ت يحتاج إلى معدلات عالية من الأكسجين .

سمية الـ د.د.ت للثدييات Mammalian toxicity of DDT

يحدث التسمم بالـ د.د.ت نتيجة لدخول المبيدات فى الجسم ، إما عن طريق الفم ، أو الجلد ، أو التنفس ، وبذلك تختلف الجرعة السامة باختلاف طريقة الدخول . وعموماً .. فإن الجرعة السامة عن طريق الجلد توازى ٤ أمثال الجرعة السامة عن طريق الفم ، كما تختلف الجرعة باختلاف نوع الحيوان ، وكذلك باختلاف الخواص الطبيعية للمادة .

(أ) التسمم عن طريق الفم

تقدر الجرعة LD_{50} الحادة عن طريق الفم Acute oral للإنسان بحوالى ١٥٧ ملليجرام/كجم ، بينما تصل إلى ٢٥٠ ملليجرام/كجم فى الفئران ، حيث إنها تعتبر أكثر الحيوانات حساسية . علاوة على ما سبق .. فإن كمية الجرعة السامة تختلف حسب نوع الغذاء ، حيث تزداد السمية وتنخفض الجرعة السامة فى الأغذية الدهنية ، وذلك لقدرة المبيد على الذوبان فى الدهون .

(ب) التسمم عن طريق الجلد

تقدر LD_{50} لإناث الفئران ٢٥١٠ ملليجرم/كجم . ويحدث التسمم بمبيد الـ د.د.ت عن طريق الجلد إذا عومل على حالة محلول زيتى ، أو مذاب فى مذيب عضوى ، حيث يمكن للمادة أن تمتص خلال الجُلَيد ، فى حين أن مساحيق التعفير تكون غيز سامة . وعموماً .. يعتبر الـ د.د.ت أقل المبيدات الكلورينية العضوية سمية على الثدييات عن طريق الجلد ، حيث إن تركيز ٨٪ من الـ د.د.ت فى صورة مستحلب لم يسبب أى ضرر لحيوانات المزرعة فى حين أن مثل هذا التركيز فى مبيدات كلورينية أخرى ، مثل الكلوردان ، والتوكسافين ، واللندين قد يؤدى إلى الموت .

(جـ) التسمم عن طريق التنفس

تعتبر الأضرار الناتجة عن استنشاق الـ د.د.ت غير هامة ، حيث إن التركيز اللازم لإحداث التسمم هو ٢٠ ملليجرام/لتر . وهذا التركيز يوازى ٤٠٠٠ التركيز اللازم لمكافحة الحشرات (٠,٠٠٥ ملليجرام/ لتر) .

أعراض التسمم بالـ د.د.ت فى الثدييات

لا يؤدى مسحوق الـ د.د.ت إلى تهيج الجلد ، إلا إذا امتص خلال الجلد مذاب فى Dimethyl phthalate ، أو الزيوت المعدنية . ولا يؤثر استنشاق الرش المحتوى على ٥٪ د.د.ت لمدة ٥ أيام على الإنسان . ويمتص حوالى ٥٠ ـــ ٩٠٪ من المبيد الموجود فى محلول زيتى خلال القناة الهضمية ، ويتحول حوالى ٧٥ ـــ ٨٠٪ من الـ د.د.ت الممتص إلى DDA ، ويتخلص منه فى البول بعد حوالى ٢٠ يوماً . وقد تتراكم متبقيات الـ د.د.ت فى الدهن على صورة DDT أو DDE ، وبعد حوالى ٣ أشهر يظل ٥٠٪ من المبيد المتراكم موجوداً . وإذا استمر التعرض للـ د.د.ت ، يتوقع أن يتراكم المبيد أو مثلاته فى الدهن . ويعمل الـ د.د.ت فى الثدييات كسم للنخاع الشوكى Cerebrospinal poison ، وذلك عكس تأثيره على الحشرات ، حيث يتداخل فى نقل أيون الكالسيوم على سطح العصب ، كما يمنع أو يثبط نظم إنزيمات التأكسد والاختزال .

(أ) أعراض التسمم الحاد

فى حالة الجرعات الكبيرة تظهر أعراض التسمم بعد ٣٠ دقيقة ، وأحياناً بعد ٢ ـــ ٣ ساعات . وتظهر أعراض التسمم الحاد على النحو التالى :

١ ـــ فقدان الشهية Anorexia .

٢ ـــ نقص الوزن Loss of weight .

٣ ـــ الهياج الزائد Hyper excitability .

٤ ـــ ارتجافات وتشنجات Tonic & clonic Convulsions .

٥ ـــ شلل Paralysis .

٦ ـــ الموت نتيجة لعدم القدرة على التنفس Death by respiratory failure .

وتقدر الجرعة المميتة للإنسان بحوالى ٣ جم ، وتعزى أعراض التسمم الحاد فى الثدييات إلى اضطراب الجهاز العصبى المركزى ، حيث يبدو أن المخيخ والمراكز الحركية العليا فى منطقة القشرة المخية تمثل مراكز التأثير .

(ب) أعراض التسمم المزمن

يمثل التسمم المزمن بمركب د.د.ت خطراً كبيراً ، فعند تغذية الفئران بجرعة قدرها ٥ ـــ ١٠ أجزاء فى المليون تؤدى إلى ظهور تغيرات ميكروسكوبية فى الكبد ، حيث تظهر البقع السوداء نتيجة

موت خلايا النسيج Necrosis مع تحلل المخيخ . كما يقل عدد كرات الدم البيضاء ، بالإضافة إلى زيادة وزن الكبد بنسبة ٤٠٪ . علاوة على ذلك .. فقد يظهر تآكل فى العضلات مع تحلل الغدد الدرقية وتلف المبايض . وقد يظهر الـ د.د.ت أو مشتقاته فى اللبن أو البول .

وتظهر أعراض التسمم المزمن الخارجية على النحو السابق ذكره عند الحديث عن المبيدات الكلورينية بوجه عام .

وقد أوضح التقدير الكمى وجود متبقيات الـ د.د.ت على النحو التالى :

التفاح والكمثرى = ٢٥ جزءاً فى المليون .

اللحم = ٧ أجزاء فى المليون .

اللحم المحتوى على الدهن = ٦٨ جزءاً فى المليون .

الزبدة = جزءان فى المليون .

٢ - الميثوكسى كلور **Methoxy chlor**

أحد مشابهات الـ د.د.ت ، وهو أقل منه سمية ، أى أنه أكثر أماناً . وتقدر LD_{50} للفئران بحوالى ٦٠٠٠ مجم/كجم . تبلغ سميته $\frac{١}{٤}$ سمية الـ د.د.ت ضد الثدييات ، ولا يخزن بدرجة واضحة فى الأنسجة الدهنية . وقد يرجع إلى هدم المركب وتحلله فى جسم الحيوان . وأعراض التسمم هى نفسها أعراض التسمم العامة للمركبات الكلورينية .

٣ - الروثان **Rhothane**

تبلغ سميته $\frac{١}{٥}$ سمية الـ د.د.ت فى حالة التسمم الحاد ، و$\frac{١}{٤}$ سمية الـ د.د.ت فى حالة التسمم المزمن ، ويخزن فى الدهن بتركيزات أعلى من الـ د.د.ت ، ويتحول إلى DDA ، ويتخلص منه فى البول ، ويسبب اضمحلال وتحلل قشرة غدة الأدرينال .

٤ ـــ سادس كلوريد البنزين **BHC**

تبلغ الجرعة LD_{50} الفمية فى الفئران ٨٨ ـــ ٩١ مللجم/كجم . ولهذا المركب أربعة مشابهات . والمشابه جاما (Lindane) أهم هذه المشابهات ، ويوجد بنسبة ١٠ ـــ ١٢٪ ، وهو أكثر سمية عن غيره من المشابهات ، ويمتص أساساً خلال الجلد والمعدة ، وليس له صفات الثبات السمى . وهو أكثر أماناً من الـ د.د.ت ، بينما تبلغ سميته حوالى ٥ مرات قدر الـ د.د.ت ، و١٨ مرة قدر البيرثرين . ويبدو أن تأثيره يكون على الجهاز العصبى المركزى فى الحشرات . ويسبب سادس كلوريد البنزين الأعراض التالية للثدييات :

١ ـــ تقلص عضلى متقطع Intermittent muscle spas

٢ ــ غثيان أو دوار Nausea .

٣ ــ تشنجات Convulsions .

٤ــ الفشل فى التنفس Respiratory Failure .

وتختلف أعراض سمية مشابهات BHC فى الثدييات ، حيث يسبب اللندين تشنجات وحساسية فائقة متبوعة بغيبوبة Coma . أما المشابه(β)(δ) فهو يسبب غيبوبة ، دون أن ينبه الجهاز العصبى المركزى . وتظهر أعراض التسمم باللندين بعد ١ ــ ٢ ساعة ، ويتبعه الموت بعد ٢٤ ساعة . ويتم التخلص من اللندين فى البول والبراز ، ويظهر أيضاً فى اللبن . ويتم التخلص من تركيزات فى حدود ١٠٠ ــ ٥٠٠ جزء فى المليون بعد أسبوعين . ويسبب التسمم باللندين تغيرات باثولوجية فى الكبد . وقد يسبب تحللاً للقنوات الكلوية ، والمثانة البولية ، والمعدة ، والقناة الهضمية ، والقلب ، وقد يحدث نزيفاً للرئة .

٥ - الكلوردان Chlordane

يفقد المبيد سميته بعد الرش بحوالى ١٢ أسبوعاً . تبلغ سميته حوالى $\frac{٢}{٣}$ سمية الـ د.د.ت وتظهر الأعراض بعد حوالى ٤٥ دقيقة فى صورة :

(وتبلغ LD_{50} الفمية فى الفيران ٤٥٧ ــ ٥٩٠ ملليجرام/كجم) :

١ ــ فقدان الشهية Anorexia .

٢ ــ العمى Blindness .

٣ ــ عدم القدرة على تنسيق الحركات العضلية Ataxia .

٤ ــ تشنجات Convulsions .

٥ ــ زرقة البشرة الناشئة عن نقص الأكسجين Cyanosis ، ويحدث الموت فى أغلب الأحوال بعد ٣ ــ ٤ أيام . وإذا تمكن الحيوان من أن يتحمل الجرعة المميتة لمدة ٦ أيام ، فإنه قد يتمكن من الشفاء .

٦ - الهبتاكلور Heptachlor

وتبلغ سميته حوالى ٤ ــ ٥ مرات سمية الكلوردان ، ومتبقياته أقل خطورة . وتصل الجرعة الفمية الحادة للفئران حوالى ١٠٠ ــ ١٦٢ ملليجرام/كجم ، بينما تبلغ الجرعة الحادة عن طريق الجلد LD_{50} للفئران ١٩٥ ــ ٢٥٠ ملليجرام/كجم .

٧ - الألدرين Aldrin

تبلغ LD_{50} الحادة الفمية ٦٧ ملليجرام/كجم . ويسبب المبيد هياجاً للقناة الهضمية Gastro intestinal irritation ، وإسهالاً Diarrhea ، واختلالاً حركيا Incoordination ، والتهيج الزائد

Hyperirritability ، والتشنج Convulsions ، ثم الموت Death . وتظهر هذه الأعراض بعد حوالى ١ ــ ٤ ساعات من الحقن بالجرعة المميتة ، وتحدث الوفاة بعد ٢٤ ساعة . ويمتص هذا المركب خلال الجلد ، ويسبب تسمماً مزمناً مصحوبًا بعفن فى الكبد ، وتحلل الكلية ، والمخ ، واحتقان الشعب الهوائية Pulmonary congestion ، والاستسقاء Edema .

٨ – الديلدرين **Dieldrin**

تبلغ الجرعة الفمية الحادة LD_{50} للفئران ٤٦ ملليجرام/كجم ، بينما تبلغ الجرعة الحادة عن طريق الجلد LD_{50} ١٠٠ ــ ١٠٢ ملليجرام/كجم . وأعراض التسمم المزمن هى : فقد الشهية ، ونقص الوزن ، وتشنجات .

٩ – الإندرين **Endrin**

الجرعة الفمية الحادة LD_{50} للفئران تبلغ ٧,٥ ــ ١٧,٥ ملليجرام/كجم ، بينما تبلغ الجرعة الحادة عن طريق الجلد LD_{50} ١٥ ملليجرام/كجم . ولذا يعتبر الإندرين أكثر سمية للثدييات من الديلدرين . ونظراً لسميته العالية يحظر استخدامه فى كثير من الدول . ونظراً لقلة ذوبانه فى الماء ، فإن متبقياته تستمر لفترة طويلة على النبات .

١٠ – التوكسافين **Octachloro comphene (Toxaphene)**

الجرعة الفمية الحادة للفئران عن طريق الفم LD_{50} = ٨٠ ــ ٩٠ ملليجرام/كجم ، والجلدية ٧٨٠ ــ ١٠٧٥ مللجم/كجم ، وهو أكثر المبيدات الكلورينية قدرة على إحداث التسمم الحاد ، وأقلها فى إحداث التسمم المزمن . وقد يرجع ذلك إلى هدم المركب فى الكبد ، وإفرازه فى البول واللبن . ويمكن تلخيص أعراض التسمم فى زيادة إفراز اللعاب ، والارتجافات ، والتشنجات ، ثم الموت نتيجة عدم القدرة على التنفس . وتظهر التغيرات التشريحية فى صورة تحلل الكلية وفصوص الكبد ، وكذا تبقع الكبد وتعفنه . وتظهر هذه الأعراض بعد ساعة من الحقن ، ثم يحدث الموت بعد ٤ ــ ٢٤ ساعة بعد تعرض الحيوان للجرعة المميتة .

رابعاً : المبيدات الفوسفورية العضوية **Organophosphorus insecticides**

تعتبر من أكثر مجاميع المبيدات الحشرية فاعلية ضد الحشرات . وأول من اكتشفها العالم الألمانى Gerhard Schradar ، حيث لاحظ الخواص الإبادية لهذه المجموعة ، وذلك خلال الحرب العالمية الثانية . وقد اشتقت سلسلة من المركبات الفوسفورية العضوية أطلق عليها (G-gases) ، أو غازات الأعصاب Nerve gases . ومن حسن الحظ لم تستعمل هذه الغازات خلال الحرب العالمية الثانية ، وإنما استخدمت بعد ذلك فى مجال مكافحة الآفات .

تأثير المبيدات الفوسفورية العضوية على الحشرات

تعتبر المبيدات الفوسفورية العضوية سموماً عصبية ، وتمتاز بأنها ذات تركيب كيميائى متشابه ،

إذ يمكن اعتبارها مشتقات حمض الفوسفوريك ، وعلى ذلك — فإن تأثيرها على الحشرات متشابه إلى حد كبير ، فهى سريعة المفعول ، كما يمكنها أن تنفذ خلال جميع المنافذ (الفم — الجلد — الثغور التنفسية) ، وتنتقل فى جسم الحشرة خلال الدم . والجهاز الحساس الذى يتأثر بالمبيد الفوسفورى ، والذى يبدو أن تثبيطه يؤدى إلى موت الحشرة هو إنزيم الكولين إستريز Cholin esterase . وعليه .. فإن درجة كفاءة المبيد تتوقف على قدرته على إيقاف عمل إنزيم الكولين إستريز .

وتظهر أعراض التسمم من النوع الكولينى Cholinergic بمجرد ملامسة المبيد للحشرة فى صورة :

١ — زيادة فى التنفس .

٢ — زيادة فى معدل ضربات القلب .

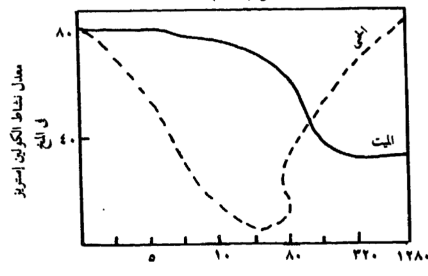
٣ — حركة نشاط غير طبيعى .

٤ — الارتجافات .

٥ — الهياج .

٦ — الشلل .

٧ — الموت ، والذى قد يتم خلال ساعات ، حيث ينخفض مستوى الكولين إستريز بثبات بعد ساعة من المعاملة ، ثم يرتفع مستواه مرة أخرى ، وبثبات فى حالة الحشرات التى تنجو من الموت إلى أن يصل إلى مستواه الطبيعى كما فى الشكل (٤—٥) .



شكل (٤ — ٥) : معدل تثبيط انزيم كولين إستريز فى الذباب المنزلى الميت والذى نجا من الموت بعد المعاملة بالملاثيون بجرعة LD_{50} .

ملحوظة

قد يكون اختلاف سرعة نفاذ المبيد داخل جسم الحشرة عاملاً فى مقاومة الحشرة للموت ، ولو أن جليد الحشرة لا يعتبر حاجزاً فى طريق نفاذ الباراثيون إلى جسم الحشرة ، وهو يشبه الـ د.د.ت

فى ذلك ، حيث إن الجرعة القاتلة عن طريق الملامسة = الجرعة القاتلة عن طريق الحقن .

طبيعة فعل المبيدات الفوسفورية العضوية

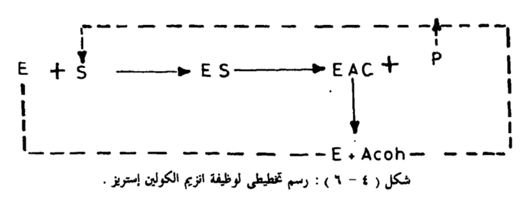
Mode of action of Organophosphates

يعمل إنزيم الكولين إستريز على سرعة التحلل المائى للأسيتيل كولين Acetyl choline (Ach) ، والذى يفرز من نهايات الأعصاب ، ويكون مسئولاً عن نقل السيالات العصبية خلال مراكز الاشتباك العصبى . وإذا استمر تراكم إفراز الأسيتيل كولين ، فإنه يؤدى إلى حدوث خلل فى نظام النقل العصبى ، نتيجة لزيادة حدة وقوة السيالات العصبية ، مما يؤدى إلى الموت .

وترجع سمية الثدييات نتيجة التعرض لمركبات مضادة لإنزيم الكولين إستريز ، مثل مركب DFP ، إلى تراكم الأسيتيل كولين . وتسلك المبيدات الفوسفورية العضوية فى نشاطها الإبادى للحشرات نفس الطريق ، حيث تثبط إنزيم الكولين إستريز فى الحشرات ، والذى أثبت وجوده فى الأنسجة العصبية للحشرات . ويوجد هذا الإنزيم بكميات كبيرة فى الحشرات ، بالمقارنة بالثدييات (الكمية منسوبة للوزن) . وحتى الآن من الصعب إجراء دراسات كمية لطبيعة التفاعل بين الإنزيم والمثبط . وقد يرجع ذلك إلى عدم التوصل إلى الإنزيم فى صورة نقية تماماً . وهناك بعض الإستريزات خلاف الكولين إستريز تثبط بفعل المبيدات الفوسفورية العضوية ، ومنها : الكيموتريسين Chymotrypsin ، والإنزيم المحلل للبروتين Proteolytic enzyme .

فعل إنزيم الأسيتيل كولين إستريز .

يوضح الشكل التخطيطى (٤-٦) كيفية قيام إنزيم الأسيتايل كولين إستريز بوظيفته ، وفيه يكون الإنزيم E والمادة الخاضعة (الأسيتيل كولين) S معقد ES ، والذى ينفصل إلى الكولين ، و Acetylate enzyme EAC . وفى المرحلة الأخيرة يحدث تحلل مائى ، مع إعادة تكوين الإنزيم مرة ثانية بالإضافة إلى الخلات ، والذى يكون مع الكولين مرة أخرى مركب الأسيتايل كولين .



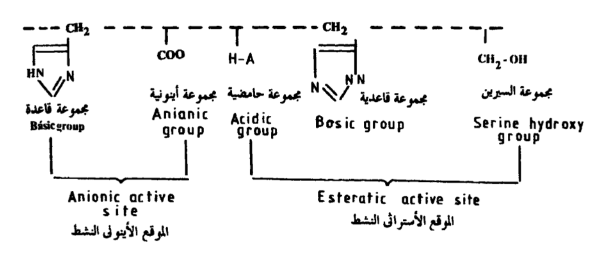
شكل (٤ - ٦) : رسم تخطيطى لوظيفة انزيم الكولين إستريز .

ويحتوى المركز النشط للإنزيم على موقعين نشيطين :

(أ) الموقع الأنيونى Anionic site : وهو موقع يحمل شحنة سالبة ، ويربط الجزء الكاتيونى

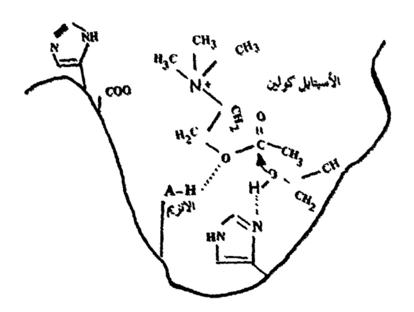
Cationic part للمادة الخاضعة بقوى تسمى Coulomb Forces وهى فى العادة مجموعة كربوكسيل لحمض أمينى تركيبه العام Amino dicarboxylic acid .

(ب)الموقع الإستراقى Esteratic site : ويحتوى هذا الموقع على مجموعة كحول (للحمض الأمينى المتحول Serine) مع حمض نشط ومجاميع قاعدية . وتكون المجاميع القاعدية غالباً حلقات إميدازول . وبأخذ شحنة البروتون ، فإن حلقة من حلقات الإميدازول تنشط كحول الحمض الأمينى السيرين إلى تكوين قادر على أن يحدث له عملية أستلة Acetylation . وبعد أن يحدث التغير الشكلى فى الموقع النشط تقوم حلقة ثانية من الإميدازول بتسهيل التفاعل مع جزىء الماء . وتكون النتيجة وجود أيون هيدروكسيل يعمل على حفظ التحلل المائى لأسيتيل السيرين . أما المجموعة الحامضية فى الجزء الإسترازى ، فلم يحدد بعد دورها ، وإن اقترح أن يكون دورها مماثلاً لإعطاء أكسجين الإستر فى مركب الأسيتيل كولين شحنة البروتون . وعموماً .. يمكن القول إن الموقع الإستراقى هو المسئول عن تحليل مادة التفاعل شكل (٤—٧) .

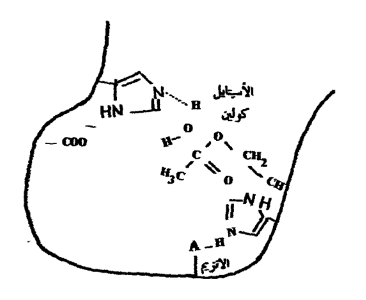


شكل (٤ ٧) : تركيب الأسيتيل كولين إستريز

ويوضح الشكل (٤—٨) معقد الإنزيم والمادة الخاضعة (الأسيتايل كولين) ES كما يوضح الشكل (٤—٩) عملية التحلل المائى لإنزيم الكولين إستريز الذى حدثت له عملية أستلة Acetylted AchE .



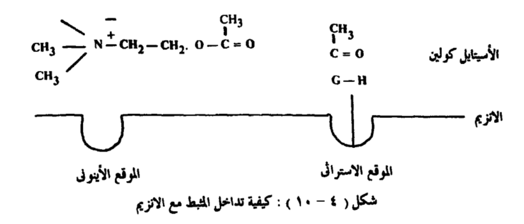
شكل (٤ - ٨) : تكوين معقد من الانزيم ومادة الفاعل .



شكل (٤ - ٩) : التحلل المائى لانزيم الكولين إستريز الذى حدثت له عملية أستلة .

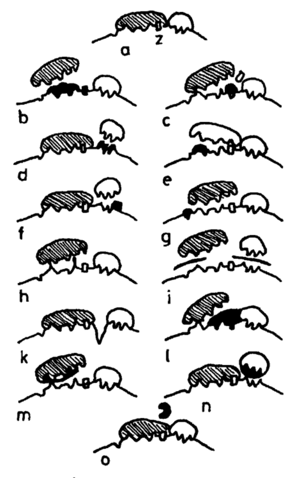
والشكل (٤ــ١٠) يوضح كيفية تداخل المثبط (المبيد) مع الإنزيم ، وهى مأخوذة عن Leyden webb,J ١٩٦٣ .

وفى تصور العالم ليدين ويب تمثل X، Y مادتين وسيطتين ، أو مادة وسيطة واحدة ومرافقاً



شكل (٤ - ١٠) : كيفية تداخل المثبط مع الانزيم

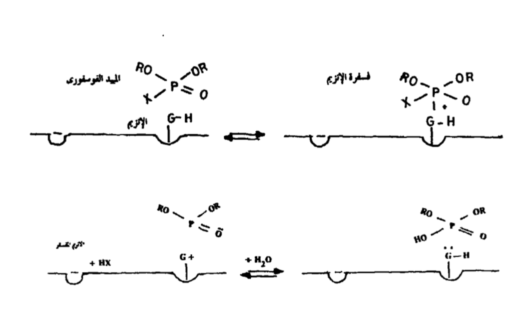
إنزيميا ، بينما Z عبارة عن عامل مساعد ليس من الضرورة وجوده ، مثل أيون أحد المعادن الذى يساهم فى ارتباط الوسيط الكيميائى على سطح الإنزيم . وفى جميع الحالات تمثل المادة المثبطة بجزىء مظلل بالسواد كما فى الشكل (٤ــ١١) .



شكل (٤ - ١١) : كيفية إيقاف وظيفة انزيم الأسيتايل كولين إستريز .

والحالة (a) تمثل التفاعل الإنزيمى العادى مع الوسيط الكيميائى فى غياب المثبط أو المادة السامة . والحالة (b) تمثل ما يحدث مع مثبط ذى تركيب كيميائى وصفات تماثل الوسيط الكيميائى ، مما يسمح للمثبط أن يحل محل الوسيط على سطح الإنزيم . أما الحالة (e) حدث إحتلال لجزء بسيط من سطح الإنزيم بما يتماثل مع تركيب المثبط . وليس من الضرورى أن يحدث تعطيل مباشر للمراكز النشطة على سطح الإنزيم ، كما فى التصور (g) ، حيث يكسر المثبط الروابط الأيدروجينية اللازمة للتفاعل العادى . والتصورات من h وحتى L تمثل احتمالات التداخل بين المادة المثبطة ومعقد الإنزيم والوسيط الكيميائى . وجميع هذه التصورات قد تحدث بصورة جزئية أو كلية ، ويتوقف ذلك على مقدرة المثبط نفسه على تطابق الترتيب الخاص بالوسيط الكيميائى ، والمرافق الإنزيمى ، والعامل المساعد . وقد يكون التثبيط عكسيا أو غير عكسى . وهذه الاحتمالات كلها تقع فى نطاق الاجتهاد العلمى ، وليست جميعاً قاطعة الحدوث .

وشكل (٤-١٢) التالى يوضح خطوات تفاعل الإنزيم مع المبيدات الفوسفورية العضوية . ففى المرحلة الأولى يتكون معقد من الإنزيم والمركب الفوسفورى ، ثم تحدث فسفرة للإنزيم ، ويطلق عليه « الإنزيم المفسفر » . وفى النهاية يهاجم جزىء الماء الإنزيم المفسفر ، محدثاً التحلل المائى . ويرجع الإنزيم لحالته الطبيعية بأخذ ذرة الأيدروجين ، بينما يتحول المركب الفوسفورى إلى ناتج تحلل مائى بأخذ مجموعة الكربوكسيل .



شكل (٤ - ١٢) : خطوات تفاعل الانزيم مع المبيدات الفوسفورية .

ويحتاج تفاعل الاستعادة التلقائية لنشاط الإنزيم مدة أطول مما هو مطلوب لتحلل الإنزيم المرتبط بمجموعة الأسيتيل (الإنزيم المؤستل) . ويتوقف حدوث الشفاء أو إعادة النشاط على الترتيب الكيميائى وطبيعة المثبط . وإذا لم يحدث على الإطلاق أو حدث بدرجة يمكن إهمالها يطلق على عملية التثبيط أنها غير عكسية «irreversible» .

سمية المبيدات الفوسفورية العضوية للثدييات

Mammalian toxicity of organophosphates

تختلف المبيدات الفوسفورية العضوية من مبيدات شديدة الخطورة إلى أخرى آمنة . ويتوقف ذلك حسب التركيب الكيميائى للمبيد . وتتوقف سرعة الموت على مقدار الجرعة ، فقد تحدث الوفاة خلال دقائق ، وقد تصل إلى ساعات . وعموماً .. فهذه أكثر سمية من الـ د.د.ت بحوالى ٢٠ — ٥٠ مرة . وتعتبر الجرعة ٠,٣ جم/كل يوم ذات تأثير خطير على الثدييات . كما أن تعاطى ٣ ملليجرامات من المبيدات الفوسفورية لكل كيلوجرام من وزن الجسم عن طريق الفم كافٍ لإحداث الموت خلال ٨ دقائق . ووفقاً لمعيار الجرعة/ الوزن يعتبر الإنسان أكثر حساسية من الفأر .

وتمارس المبيدات الفوسفورية العضوية فى الثدييات تأثيراتها من النوع Muscarinic effects وذلك بواسطة تنبيه الأعصاب التى تحوى مراكز كولينية ، والتى توجد بعد العقد العصبية ، كما أن لها تأثيراً من النوع Nicotinic effects وذلك بواسطة تنبيه الأعصاب الحركية الجسمية ، والتى توجد قبل العقد العصبية . كما أن لها تأثيراً مركزيا Central effects .

وتظهر أعراض التسمم فى التأثير من النوع Muscarinic

فى صورة غثيان ، أو دوار Nausea ، والإسهال Diarrhea ، والتوتر الزائد Hypertension ، والعرق sweating ، ونزول اللعاب الزائد Salivation ، والتدميع Lachrymation وانقباض حدقة العين Myosis .

وتظهر أعراض التسمم من النوع Nicotinic

فى صورة التجمع أو التحزم العضلى Muscular fasciculations

وتظهر أعراض التسمم من النوع المركزى Central

فى صورة الدوار Giddiness والتصلب Tremulousness ، والغيبوبة Coma ، والتشنج Convulsions .

وتظهر هذه الأعراض بعد ٣٠ دقيقة من التعرض للمبيد الفوسفورى ، وتحدث الوفاة خلال ٢٤ ساعة . ويرجع ذلك إلى الفشل فى التنفس .

وفيما يلى جدول (٤—٣) يوضح LD_{50} لبعض المبيدات الفوسفورية عند معاملتها عن طريق الفم والجلد فى الفئران .

جدول (٤ - ٣) : قيم LD_{50} لبعض المبيدات الفوسفورية عند معاملتها عن طريق الفم والجلد فى الفئران .

المبيد	الجمعية الفمية الحادة LD_{50} مللجم/كجم	الجرعة الجلدية الحادة LD_{50} مللجم/كجم	المبيد	الجرعة الفمية الحادة LD_{50} مللجم/كجم	الجرعة الجلدية الحادة LD_{50} مللجم/كجم
Gusathion	١٧,٥ــ١٢,٥	٢٥٠	Sumithion	٥٠٠ــ٢٥٠	٣٠٠٠
Diazinon	٨٥٠ــ٣٠٠	> ٢١٥٠	Cyanox	٦١٠	٨٠٠
Dutsban	١٦٣ــ١٣٥	٢٠٠٠	Bidrin	٣٠ــ١٢,٨	١٨١ــ١٤٨
Gardona	٥٠٠٠ــ٤٠٠٠	ـ	Hostathion	٦٦	١١٠٠
phosvel	٥٠	٨٠٠< (أرانب)	Disyston	٨,٦ــ٢,٦	٢٠
Cyolane	٨,٩	٥٤	Curacron	٣٥٨	٣٣٠٠
		(حرير عيبا)			
Parathion	١٣	٢١	Fundal	٣٤٠	٤٠٠٠ (أرانب)
Malathion	٢٨٠٠	٤١٠٠ (أرانب)	Supracide	٥٤ــ٢٥	١٦٦٣ــ١٥٤٦
Lebaycid	٣١٥ــ١٩٠	٥٠٠ــ٣٣٠	Anthio	٥٠٠ــ٣٦٥	١٠٠٠
Dipterex	٦٣٠ــ٥٦٠	> ٢٠٠٠	Actellic	٢٠٥٠	٢٠٠٠ (أرانب)

إذا لم يتعرض الإنسان أو الحيوان للتركيز القاتل من المبيد الفوسفورى فمن الممكن أن يتم الشفاء ، وذلك عند استعادة الإنزيم لنشاطه فى الجسم . وكلما زاد استهلاك الإنزيم طالت المدة اللازمة للشفاء . وعليه .. فإنه من المتبع بالنسبة للعاملين فى مجال المبيدات الفوسفورية أن يجرى أخذ عينات من الدم لقياس درجة نشاط الإنزيم ، وذلك حتى يتسنى توفير سبل الحماية اللازمة . وعند ظهور نقص فى مستوى النشاط الإنزيمى يتم استبعاد العاملين حتى يعود المستوى إلى حالته الطبيعية . والمستوى الحرج للإنزيم Critical level of enzyme يقدر بحوالى ٣٠٪ من الكمية الأصلية قبل التعرض . وقد أجريت تجارب على التسمم بالمبيدات الفوسفورية العضوية على ١٧٥ رجل . وأوضحت النتائج وجود اختلافات فردية على نشاط الكولين إستريز ، حيث ظهر ١٠٪ نقص فى نشاط الإنزيم فى البلازما وكرات الدم الحمراء نتيجة للتعرض الخفيف ، و٢٠٪ نقص فى النشاط الإنزيمى فى حالة التسمم المزمن ، و٣٠٪ نقص فى حالة التسمم الحاد . وعند استعادة نشاط الإنزيم فى كرات الدم الحمراء تبدو فى صورة زيادة يومية بمعدل ١ ــ ٢٪ ، ويجدد إنزيم الكولين إستريز فى البلازما بنسبة ٤٠٪ فى الخمسة أيام الأولى ، بينما يصل النشاط الإنزيمى إلى كفاءته العالية خلال ثلاثة أسابيع . وعموماً .. فإنه نتيجة لفعل المبيدات الفوسفورية يرتفع معدل الأسيتيل كولين فى الدم والمخ إلى ٢ــ٣ أضعاف فى القطط والكلاب والأرانب . ومن الجدير بالذكر أن عملية تثبيط إنزيم الكولين إستريز عملية غير عكسية ، أى أن عودة مستوى الإنزيم إلى المعدل الطبيعى بعد التعرض للتسمم إنما يرجع إلى تصنيع بروتين جديد للإنزيم .

التسمم المزمن Chronic toxicity

اختلفت الآراء عند بدء استعمال المبيدات الفوسفورية العضوية من ناحية تأثير التسمم المزمن ، فقد كان الاعتقاد أن الباراثيون من المواد المخزنة فى الجسم ، وأن تناول الحيوان لجرعات تحت مميتة يسبب أعراض التسمم والوفاة خلال فترات طويلة ، أى أسبوع أو أكثر ، إلا إنه ثبت أن الباراثيون وغيره من المبيدات الفوسفورية لا تخزن فى الجسم ، وإنما تمثل إلى مركبات أقل سمية ، وعلى ذلك .. فإن التسمم المزمن الناتج من استمرار تعاطى هذه المبيدات إنما يرجع إلى التثبيط المستمر لإنزيم الكولين إستريز . وعند وقف التعاطى ، فإن نسبة الإنزيم ترجع تدريجيا إلى مستواها الطبيعى . وقد وجد مثلاً أنه عند تعاطى الفئران لجرعات تحت مميتة من الباراثيون لمدة عامين لم يظهر أى أثر على نمو الحيوان ، باستثناء أعراض التسمم الأولية . كما وجد أن الباراثيون يتم تمثيله وهدمه داخل جسم الحيوان إلى المركبات الآتية :

Parathion → Paranitrophenol → Para amino phenol

وتظهر هذه المركبات (نواتج التمثيل أو الممثلات) فى دم الحيوان ، وتفرز مع بول الحيوان ، كما تظهر فى لبن المواشى ، فى حين أن الباراثيون لم يظهر له أثر فى البول أو اللبن ؛ مما يثبت التحلل الكامل لهذا المركب فى الجسم ، ولذلك يتم التأكد من نوع التسمم بالمبيدات الفوسفورية بإجراء نظامين من التحليل :

(أ) تحليل الدم والمصل لملاحظة النقص فى النشاط الإنزيمى .
(ب) تحليل البول لملاحظة ظهور نواتج التحلل .

ومن مظاهر التسمم المزمن

(أ) التهاب المعى أو القولون Enterocolitis
(ب) تعفن الحوصلة الصفراوية Necrosis of the gall bladder
(جـ) احتقان الدم Hyperemia
(د) استسقاء الرئة أو المخ Edema of the lung & brain

العلاج العام للتسمم بالمبيدات الفوسفورية العضوية General Therapy

فى حالة التسمم المتوسط ، فإن الحقن فى الوريد أو العضل بمادة سلفات الأتروبين ذو تأثير مانع للتسمم ، حيث يتم تعاطى المريض ٢ ملليجرام من سلفات الأتروبين كل ٣٠ دقيقة ، بالإضافة إلى ٠,٥ جم من Pyridine-2-aldoxine كل ساعتين .

وفى حالة التسمم الحاد لا يوجد أى مضاد كاف لمنع التسمم Antidote . ويتم الحقن بسرعة بـ ٢ ملليجرام سلفات الأتروبين فى الوريد ، مع تكرار الحقن كل ٢٠ دقيقة ، وبعد ذلك يتم الحقن

بمادة PAM بمعدل ٠,٥ جم فى الوريد ، مع تكرار الحقن كل ساعتين . وفى بعض الحالات تزداد الكمية إلى ١٠٠ جم من سلفات الأتروبين .

ومنذ سنوات أشار Engelhard & Erdmann إلى استخدام منشطات الكولين إستريز Cholin esterase reactivator كمضاد للتسمم . وقد وجد أن مادة Toxogonin عند معاملتها بتركيزات منخفضة (٢٥٠ ملليجرام) لها قدرة تنشيطية لإنزيم الكولين إستريز أسرع من المعاملة بمادة PAM . وتتم المعاملة بـ Toxogonin حقناً فى الوريد بمعدل ٠,٢٥ ملليجرام بعد ٥ دقائق من الحقن بمادة سلفات الأتروبين . وتكرر هذه العملية كل ساعتين إذا كان ذلك ضروريا . وعند تعرض الجلد والأغشية المخاطية للمبيد الفوسفورى يمكن إزالة التلوث بالغسيل بالماء والصابون . وإذا تم حقن الحيوان بالمبيد الفوسفورى يلزم أن تجرى عملية غسيل معدة بسرعة ، مع تناول الشاركول النشط والمسهلات .

وعموماً .. يتم علاج التسمم بالمبيدات الفوسفورية العضوية بوسيلتين هما :

١ – تضاد الأسيتيل كولين Acetylcholine antagonism

وذلك باستخدام الأتروبين والإزيرين . وهى تقوم بالتأثير على المركبات التى تظهر أعراض Muscarinic (تظهر هذه الأعراض فى مناطق الاتصال العصبى للجهاز الباراسمبثاوى ، وتشمل هذه الأعراض انخفاضاً فى ضربات القلب والتبول المستمر وسيولة اللعاب) ، بينما تستخدم مادة Pentamethonium ، بالإضافة إلى الأتروبين فى علاج التسمم بالمبيدات الفوسفورية العضوية المسببة لأعراض Nicotinic(تظهر هذه الأعراض فى مناطق الاتصال العضلى العصبى ، وفى عقد الجهاز الباراسبمثاوى ، وتشمل هذه الأعراض الشلل ، وتكتل الألياف العضلية) .

٢ – استعادة الكولين إستريز Cholin esterase restoration

أظهر كثير من مركبات الأوكسيمات Oximes قدرتها العلاجية ، خصوصاً فى المركبات التى تظهر أعراض Nicotinic . ومن هذه الأوكسيمات 2-PAM ، وقد أدى هذا المركب إلى زيادة LD_{50} للفئران إلى أربعة أضعاف . وإذا استخدمت هذه المركبات مع الأتروبين ، أعطت فاعلية أكبر لمركبات Muscarinic ، Nicotinic ، حيث زادت LD_{50} لمركب DFD إلى ٢٤ ضعفاً ، كما زادت إلى ١٢٨ ضعف بالنسبة للباراكسون .

خامساً : مبيدات الكاربامات Carbamate insecticides

مركبات الكاربامات هى إسترات حمض الكرباميك . وتؤثر على الجهاز العصبى ، وعلى القدرة التوصيلية للأعصاب . ويحدث هذا التأثير لقدرتها على تثبيط إنزيم الكولين إستريز ، شأنها فى ذلك شأن المبيدات الفوسفورية العضوية . وتأثير مركبات الكاربامات الإبادى على الحشرات من النوع Cholinergic . وهذه المبيدات مثبطات قوية لإنزيم الكولين إستريز ، وقد تؤثر مباشرة على مستقبلات الأسيتيل كولين ، وذلك لشدة الشبه بين تركيب المبيد والأسيتيل كولين .

$$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \\ H_3C \end{matrix} > N - CH_2 - CH_2 . OC(=O)CH_3$$

الأسيتايل كولين

$$\begin{matrix} H_3C \\ CH_3S \\ H_3C \end{matrix} > C - CH = NOC(=O)NHCH_3$$

التيميك

أوجه الاختلاف بين فعل المبيدات الكارباماتية والفوسفورية

١ ــ فى حالة المبيدات الفوسفورية نجد أن فسفرة Phosphorylation إنزيم الكولين إستريز يعتبر تفاعلاً غير عكسى ، بينما فى حالة المبيدات الكارباماتية ، فإن كربمة Carbamylation الإنزيم تعتبر تفاعلاً عكسيا وذلك بعد حدوث الشلل .

٢ ــ كثير من الحشرات تشفى بعد حدوث الشلل فى حالة الكاربامات ، وهى بذلك تشبه البيرثرين ، ويرجع ذلك إلى أن الإنزيمات التى تثبط بفعل المبيد تستعيد نشاطها بعد فترة .

٣ ــ تأثير مبيدات الكاربامات على الأعصاب يحدث نتيجة لتثبيط نشاط الكولين إستريز ، وذلك لارتباط المركب بالموقعين الإستراتى والأنيونى للإنزيم ، فى حين أن المركبات الفوسفورية العضوية تهاجم الموقع الإستراتى فقط ، بينما يعمل الموقع الأنيونى على تحديد نوع المواد التى يتفاعل معها الإنزيم .

طريقة فعل مركبات الكاربامات

تشابه ميكانيكية فعل مركبات الكاربامات مع إنزيم الكولين إستريز إلى حد كبير خطوات التحلل المائى للأسيتيل كولين (ثلاث مراحل) .

$$1.\ CH_3NHC(=O)OR + EH \underset{}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} CH_3NHC(=O)OR.EH$$

$$2.\ CH_3NHC(=O)OR.EH \xrightarrow{K_2} CH_3NHC(=O).E + ROH$$

$$3.\ CH_3NHC(=O).E + H_{2}0 \xrightarrow{K_3} EH + CH_3NHC(=O)OH$$

وقد وجد أن درجة سمية مبيدات الكاربامات تتوقف على محصلة عاملين ، أحدهما هو نشاط المبيد فى تثبيط الإنزيم ، والآخر هو هدم المبيد بفعل إنزيمات مختلفة داخل جسم الحشرة Carbamic esterases ، ولذا تضاف المنشطات Synergists لهذه المجموعة من المركبات ، مثل البيرونيل بيوتكسيد ، والبروبيل أيسوم ، بغرض وقف هدم المبيد داخل جسم الحشرة ، أى إبطال مفعول نظام فقد السمية . ومن الجدير بالذكر أن مبيدات الكاربامات تختلف عن الإيزيرين Eserine ، رغم إنتمائهما إلى نفس المجموعة فى حين أن الإزيرين يثبط فقط إنزيم الكولين إستريز ، بينما نجد أن مبيدات الكاربامات لها صفة تثبيط أليستريزات الحشرة . ويرجع ضعف النشاط الإبادى لمركب الإيزيرين داخل جسم الحشرة إلى سرعة هدم المركب فى الحشرة ، وعليه .. فإن صفة التثبيط للنشاط الإنزيمى لا تؤدى دائماً إلى موت الحشرة . ولكى يكون المركب الكارباماتى ساما للحشرة فيجب ألا تكون عليه شحنة كهربائية ، وإلا ما استطاع أن ينفذ خلال الغلاف المحيط بالأعصاب ، مثله فى ذلك مثل المبيدات الفوسفورية العضوية .

وتنفذ المبيدات الكارباماتية سريعاً داخل جسم الحشرة ، حيث ينفذ ما بين ٤٠ ــ ٨٠٪ عند المعاملة القمية للمبيد بجرعة مقدارها ١ ميكروجرام لكل ذبابة منزلية ، ويتم النفاذ خلال ٤ ــ ٨ ساعات . وتحدث عملية هدم المركب الكارباماتى بطريقتين :

١ ــ هيدروكسلة حلقة arly ، أو مجموعة N-CH3

٢ ــ التحلل المائى Hydrolysis للرابطة الإسترية

سمية مبيدات الكاربامات للثدييات Mammalian-toxicity of carbamtes

تتراوح السمية الحادة لمركبات الكاربامات من مرتفعة فى بعض المركبات ، مثل Aldicarb إلى منخفضة ، مثل Carbaryl . وعموماً.. فقد وجد أنه عند تغذية الفئران على مركب البيرولان بمعدل ١٠ ــ ٢٠ ملليجرام/كجم أدى إلى تحلل الدهون داخل الجسم ، كما تحللت أنسجة الكلية ، وذلك بعد شهر من المعاملة . وقد وجد أن LD_{50} عن طريق الجلد أقل منها عن طريق الفم . ويعتبر مركب السيفين آمن الاستعمال خلال الجلد ، ومتوسط السمية عن طريق الفم ، وذلك بالمقارنة بغيره من المبيدات الأخرى . ويعتبر مركب الأتروبين مادة مانعة للتسمم . وتظهر أعراض التسمم بمبيدات الكاربامات ، وهى من نوع Cholinergic ، على النحو التالى :

١ ــ التدميع lachrymation

٢ ــ سيولة اللعاب Salivation

٣ ــ انقباض حدقة العين Myosis

٤ ــ الارتجافات Convulsions

٥ ــ الموت Death ·

وفيما يلي جدول (٤ـ٤) يوضح LD_{50} لبعض مبيدات الكاربامات عند معاملة الفئران فمياً ، وعن طريق الجلد .

جدول (٤ - ٤) : قيم LD_{50} لبعض مبيدات الكاربامات عند معاملة الفئران فميا وعن طريق الجلد .

المبيـــد	الجرعة الفمية الحادة LD_{50} مللجم/كجم	الجرعة الجلدية الحادة LD_{50} مللجم/كجم
aldicarb	٠,٩٣ ملليجرام/كجم	٥ ملليجرام/كجم
Baygon	٩٠ ــ ١٢٨	٨٠٠ ــ ١٠٠٠
Carbarly	٨٥٠	٤٠٠٠
isoprocarb	٤٠٣ ــ ٤٨٥	٥٠٠
Oxamyl	٥,٤	٧١٠ (الأرانب)
Mesurol	١٠٠	٣٥٠ ــ ٤٠٠
Methomyl	١٧ ــ ٢٤	٥٠٠٠ (الأرانب)
Pirimicarb	١٤٧	ـ

الفصـــل الخامــس

التأثير السمى العصبى المتأخر لبعض المبيدات الفوسفورية العضوية

أولاً : مقدمة .

ثانياً : العوامل التى تؤخذ فى الاعتبار عند دراسة التأثير السمى العصبى المتأخر فى الحيوان

ثالثاً : هستولوجيا التأثير السمى العصبى المتأخر فى الدجاج

رابعاً : العلاقة بين التركيب الكيميائى والتأثير السام المتأخر

خامساً : تقنيات الفعل العصبى السام للمبيدات الفوسفورية العضوية

سادساً : التأثير السمى العصبى للمركبات الفوسفورية العضوية فى الانسان

الفصـــل الخامـــس

التأثير السمى العصبى المتأخر لبعض المبيدات الفوسفورية العضوية

Delayed neurotoxic effects of some organophosphorus compounds

أولاً : مقدمـــة

بذلت محاولات عديدة للكشف عن طرق أخرى للتأثير السام للمبيدات الفوسفورية خلاف مناهضتها لفعل ونشاط إنزيم الكولين إستريز ، فقام العالم Mounter وزملاؤه عام ١٩٥٧ بمحاولة دراسة أثر المبيدات الفوسفورية على إيقاف نشاط التربسين ، والكيموترسين ، والإليستريزات ، بينمادرس Greig & Holland عام ١٩٤٩ أثرها فى انتقال الأيونات عبر الغشاء ، وباستثناء حالة واحدة اتضح أن هذه لا تمثل أى طريق فعلى من الناحية الفسيولوجية . ويمكن لبعض المركبات أن تحدث تأثيرات عصبية سامة فى الإنسان وربما استمر هذا الأثر طويلاً long lasting ، ويتمثل ذلك فى حدوث شلل نتيجة لارتخاء عضلات الأطراف الأمامية والخلفية ، مصحوباً بتحلل Degeneration أغلفة الميلين Myelin sheaths ، والمحاور الخاصة بالحبل العصبى ، والأعصاب الوركية Sciatic ، والنخاع Medulla .

نبذة تاريخية

منذ عام ١٨٩٦ حتى الآن ظهرت حوالى ٤٠ ألف حالة تسمم عصبى فى الإنسان نتيجة تعرضه لمركبات Triaryl phosphates . ولقد سجلا أول ٦ حالات عام ١٨٩٦ بعد أن عولج ٤١ شخصاً مصابين بالسل الرئوى بمادة Phosphocreosote ، ثم ظهرت ٥٠ حالة أخرى لنفس السبب ، ثم حدثت الكارثة عام ١٩٣٠ بظهور أعراض الشلل على الآلاف فى جنوب أمريكا عند تناول بعض الأصناف المختلفة من الزنجبيل الوارد من جاميكا ، بالرغم من تحريمه . ونظراً للحاجة لهذه المستخلصات كمشروبات مفضلة ، فقد أضيفت بعض المواد الشبيهة بالزيوت لتعطى نفس الأثر ، ونتيجة لذلك انخفضت حالات التسمم بما لا يقل عن ٢٠ ألف حالة . ولقد كشف Smith ومعاونوه أن الشلل يرجع إلى وجود مادة Triorthocresyl phosphate (Tocp) . ولقد أدى هذا الكشف إلى إثبات أن التسمم مع phospho creosate يرجع إلى احتواء هذه المادة على Tocp كشوائب .

وفى عام ١٩٣١ أشار TerBreak إلى حدوث ٤٠ حالة فى هولندا نتيجة لاستخدام مستخلص البقدونس كمادة مجهضة Abortifacient . ولقد ظهرت ٥٠ حالة أخرى خلال ١٩٣٢ فى ألمانيا وفرنسا وسويسرا ويوغوسلافيا ، وكان السبب هو مادة Tocp ، أما سبب استخدامه ، فمازال غير معروف ، حيث إن خواص هذه المادة غير مقبولة ، كما أن لونها ورائحتها كريهة . وفى الفترة بين عام ١٩٣٦ ــ ١٩٤٠ ظهرت حالات تسمم عرضية وفجائية نتيجة لإضافة Tricresyl phosphate (Tcp) للزيوت التى تستخدم فى الأكل ، ولقد تسمم ٤٠ شخصاً فى ناتانيا لتناولهم أكل به زيت فول صويا يحتوى على ٠,٤٪ Tocp ، ولقد ظهر على الضحايا شلل فى الأعصاب المحركة لليد والأقدام .

ولقد أصبح من الشائع استخدام الزيوت المعدنية المحتوية على نسبة من Tcp كزيوت للطهو فى ألمانيا منذ عام ١٩٣٩ ــ ١٩٤٥ (خلال الحرب العالمية الثانية) ، كما استخدمت زيوت الماكينات بالرغم من احتوائها على نسبة عالية من الـ Tcp ، ولذا فإن الأعداد الحقيقية لحالات التسمم غير معروفة بالضبط ، ولكن ليس هناك شك أنها كانت أرقاماً مخيفة ، مما دعا لإيقاف استخدام هذه الزيوت ، ولقد قلت حالات الشلل بدرجة كبيرة عندما شاع استخدام زيوت الخضر والدهون فى طهو الطعام ، وظهرت حالات شلل على ١١ شخصاً فى مدينة « ديربان » عام ١٩٥٥ عندما شرب الضحايا ماء مخزن فى براميل أخذت من أحد مصانع البويات المحتوية على آثار من الـ Tocp . وحديثاً ظهرت حالات تسمم على ١٠,٠٠٠ شخص فى أفريقيا الشمالية نتيجة لانتشار استخدام مخلوط من زيت الزيتون وزيت التشحيم ، واحتوى الأخير على كمية من الـ Tcp .

ومادة الـ Tcp ذات أهمية كبيرة فى مصانع البلاستيك ، خاصة عند تجهيز البولى فينيل كلوريد . وحيث إنها تذوب بسهولة فى المذيبات الدهنية ، فإنها تمتص عند تناولها باليد دون اتخاذ الاحتياطات اللازمة ، أو عند تداول المنتج النهائى المحتوى عليها . ولقد ظهرت حالة تسمم عرضية عام ١٩٥١ عند تسمم رجل وامرأة بعد استخدام بعض المركبات الفوسفورية المستخدمة كمبيدات حشرية ، مثل الميبافوكس الذى يمتاز بشدة فاعليته على الحشرات وقلة سميته على الثدييات . وتختلف طبيعة التسمم عما يحدث مع الـ Tocp ، حيث تظهر أعراض مناهضة إنزيم الكولين إستريز (Anti-ChE) قبل حدوث الشلل .

وحديثاً ظهر ما يعرف بالتأثير السمى العصبى المتأخر Delayed neurotoxic effects (DNTE) فى الإنسان وبعض الثدييات والدجاج وغيره من الأنواع . والضرر الأولى لا يتمثل فى انهيار أغلفة الميلين Demyelination ، ولكن يحدث نتيجة لظهور محاور عصبية طويلة Long axon ، ولا تظهر الأعراض حتى بعد ١٠ ــ ١٥ يوماً من المعاملة عند التعرض لجرعة واحدة من المركبات الفوسفورية مثل الـ DEP . وليس من الضرورى أن تتمتع المركبات التى تؤثر على الأعصاب بالقدرة على مناهضة إنزيم الكولين استريز ، ولكنها قد تكون مثبطات للعديد من الإستريزات ، أو تتحول داخل جسم الكائن إلى مثبطات ، بينما تفشل فى ذلك خارج جسم الكائن الحى . ولقد ثبت اشتراك العديد من الإنزيمات كمواضع للتأثير العصبى السام للمبيدات الفوسفورية العضوية ، فلقد اقترح Johnson عام ١٩٦٩ أن جزءاً من الجرعة التى تناولها الكائن من مركب DFP يرتبط بروابط تعاونية

فى الداخل مع مواضع ومركبات معينة فى المخ والحبل العصبى مسبباً أماكن للضرر ، واستنتج أن المركبات المتخصصة الداخلية هى البروتين المحتمل وجوده فى المخ بتركيزات تقارب إنزيم AchE . ولقد ثبت أن هذا الموضع قادر على الارتباط بالـ DFP فى الخارج فى عينات المخ التى أخذت من الدجاج العادى ، أو تلك التى عوملت بمثبطات من النوع الفسفورى التى لا تحدث التأثير السمى العصبى .

وتحدث المبيدات الفوسفورية العضوية القادرة على إظهار الفعل العصبى السام المتأخر (DNTE) فى الدجاج فسفرة لبعض المواضع المتخصصة فى المخ بعد أخذ السم مباشرة ، فلقد لاحظ Johnson عام ١٩٦٩ إمكان إيقاف الفسفرة Phosphorylation لمواضع متخصصة بواسطة الـ DFP فى الخارج إذا ما أضيف الفينايل فينايل أسيتات (PPA) من البداية . ولقد ظهرت قدرة الإنزيمات الموجودة بكميات صغيرة فى مخ الدجاج على تحليل الـ PPA فى الخارج ، وتختلف طبيعتها عن الإنزيمات الأخرى ، حيث تثبط بدرجة بسيطة فى الخارج عند إضافة TEPP والباراأوكسون بتركيزات أعلى من ٦٤ ميكروجرام ، بالإنزيمات الأخرى ، ولكنها تثبط تماماً عند إضافة ٦ ميكروجرام DFP ، و ١٢٨ ميكروجرام ميبافوكس . ويمكن أن تثبط فى الداخل بواسطة الجرعات الفعالة من المركبات الفوسفورية العصبية ، ولا يحدث ذلك مع الجرعات العالية من المواد غير العصبية .ولقد ثبت أن الموضع الفعال لهذا الإنزيم هو الموضع المفسفر المرتبط بالسمية المتأخرة ، ولقد أطلق عليه الاسم Neurotoxic esterase .

ولقد أشار Albert & sterarns عام ١٩٧٤ إلى عدم حدوث التأثير العصبى المتأخر فى الدجاج الذى تعرض لمبيد الدايكلوروفوس . ويؤدى إحلال مجموعة ميثايل واحدة بمجموعة إيثايل ، أو أيزوبروبايل ، أو فينيل ، أو كلوروإيثايل فى الكيماويات إلى إظهار أو حدوث حالة التسمم العصبى Neurotoxic ، ويحدث الشلل المتأخر Delayed paralysis فى معظم التركيبات التى بها مجموعتان $ك_٢$ كل حتى عندما تستخدم بجرعات أقل من السامة .

ولقد وجد Johnson عام ١٩٧٤ أنه مع المبيدات الفوسفورية العضوية ذات التركيب (Ro)2 P.O.X ، والفوسفونات R (PO) POX ، والعديد من الفوسفينات R_2 P.O.X يتم تثبيط بعض الإسترازات التى لها علاقة بالسمية العصبية ، خاصة تلك التى تحلل الـ PPA فى الخارج ، ولكنها لا تحدث التأثير السام العصبى المتأخر ، حتى لو تكررت معاملة الدجاج بها لأكثر من مرة . كما وجد هذا العالم أن المعاملة المسبقة Prior administration للدجاج بالفوسفينات تعمل على حمايته من ظهور التأثير المتأخر العديد من المبيدات الفوسفورية . وتأتى هذه الحماية من أن جوالى ٧٠٪ من الإنزيم تصبح مرة أخرى قادرة على الاشتراك فى عمليات الفسفرة . وفى هذا الخصوص . فإن الفوسفينات تسلك نفس سلوك الكاربامات ، وكذا السلفونيل فلوريد وهى مثبطات للإنزيمات الخاصة بالتأثير السمى العصبى المتأخر . ولقد اقترح أن ظهور حالة التأثير العصبى المتأخر يتطلب تحليل واحدة من روابط إسترات الفوسفوريل الباقية حتى تنتج مجموعة من Mono substituted

phosphoric acid مرتبطة بالبروتين . ولا تظهر هذه المجموعة بعد التثبيط بواسطة الفوسفينات أو الكاربامات أو إستر السلفونات . ويعتقد أن هذه المجموعة المشحونة مسئولة عن إحداث خلل فى عملية التمثيل ، مما يؤدى إلى ظهور محاور الخلايا العصبية الطويلة .

وحديثاً أعلن Johnson ١٩٧٥ أن الإستراز المسئول عن التأثير المتأخر هو واحد من مجموعة الإسترازات المقاومة لفعل البارأوكسون فى مخ الدجاج . وليس لهذه الإسترازات أى تأثير فسيولوجى ، حيث يقوم البروتين الكلى بالمساعدة فى فسفرة الموضع الإسترازى ، ومن ثم تحدث الاستعادة التلقائية لنشاط الإستراز المثبط .

ثانياً : العوامل التى تؤخذ فى الاعتبار عند دراسة التأثير السمى العصبى المتأخر فى الحيوانات

١ ــ الاختلاف بين الأنواع **Species differences**

مما لاشك فيه أن محاولة إحداث التأثير السام العصبى المتأخر فى الحيوانات عملية معقدة ، نظراً لوجود اختلافات مؤكدة بين الأنواع . والأعراض التى تحدث للإنسان يمكن أن تظهر فقط فى الدجاج والقطط . ولقد تأكد الاختلاف بين الأنواع عند دراسة مادة Tocp بواسطة Smith ومعاونيه عام ١٩٣٢ ، وعلى سبيل المثال .. فإن استجابة القوارض غير متماثلة . ولم تحدث أعراض التسمم العصبى فى الفئران البيضاء ، حتى مع الجرعات العالية ، بينما حدثت عملية تنشيط فى الجهاز العصبى المركزى ، ثم شلل مراكز التنفس بعد ٦ ــ٤٨ ساعة مع الأرانب وخنازير غينيا . وهذه التأثيرات لم تؤد إلى حدوث شلل جزئى فى الأطراف الخلفية للقرود ، ولكنها استمرت لمدة بسيطة ، بينما ظهرت فى العجول والكلاب وأعراض مماثلة تماماً لما حدث فى الإنسان . ويتم امتصاص مادة Tocp من القناة الهضمية للكلاب بصعوبة بالغة ، ومن ثم .. فليس من السهل إحداث التأثير السام العصبى خلال هذا الطريق ، ولكن بعد حقن المادة تحت الجلد أو بين العضلات حدث شلل نتيجة لارتخاء الأطراف الخلفية ، وذلك بعد فترة طويلة تراوحت بين ٤ ــ ٦ أسابيع .

وهذا يماثل ما حدث عندنا فى مصر ، أو ما يعرف بحادثة قطور kotour accident (بلدة قطور تتبع محافظة الغربية) ، حيث حدثت حالات تسمم كثيرة فى المواشى والإنسان عندما استخدم المبيد الفوسفورى المسمى الفوسفيل على نطاق واسع رشًّا بالطائرات لمكافحة دودة ورق القطن وديدان اللوز (عام ١٩٧١) ، ولم تظهر أى أعراض تسمم أثناء الرش ، اللهم إلا حالات بسيطة ناتجة عن الإهمال وعدم اتخاذ الاحتياطات الكافية ، وكذا نفوق الحيوانات التى تغذت على الحشائش الموجودة فى حقول القطن المرشوشة ، أو التى شربت مياهاً ملوثة أثناء أو بعد الرش مباشرة ، كما تسمم الناس عند تناول غذاء ملوث بالمبيد ، أو شرب مياه من الترع الملوثة ، بالإضافة إلى حالات إجهاض للعديد من الحيوانات . ولم تظهر الأعراض الخطيرة بالأعداد الكبيرة إلا بعد حوالى شهر أو شهرين من المعاملة ، وبدأت فى الجاموس والأبقار ، حيث حدث شلل فى النصف الخلفى ، مما جعل الحيوانات غير قادرة على الحركة . ومن الغريب أن شهيتها فى تناول الطعام لم تتأثر ، ثم حدثت الوفاة

بعد فترة اختلفت باختلاف الأنواع ، وبمقدار تعرض الحيوانات للمبيد ، وكانت كارثة تكرر حدوثها بعد ذلك فى أماكن عديدة ، مثل : الفيوم ، وبنى سويف ، وبعض محافظات الصعيد الأخرى ، بالرغم من عدم التوصية باستخدام المبيد فيها . وتضاربت التفسيرات عن أسباب حدوث الظاهرة . وفى خلال هذه الفترة عوملت حقول الأرز المجاورة للقطن بالمبيد الفطرى الهينوزان Hinosan لمكافحة الفطر المسبب للفحة فى الأرز ، وحاول البعض إرجاع حالات التسمم لهذا المبيد الفطرى . كما حاول البعض إرجاع حالات التسمم لبعض الأمراض الفيرسية ، وكانت مشكلة بحق خسرت الدولة بسببها ملايين من الجنيهات ، وجزءاً لا يستهان به من ثروتنا الحيوانية .

وقد شكلت كثير من الفرق البحثية ، حيث أخذ العديد من العينات من الحيوانات المشلولة والنافقة ، وتلك التى ظهرت عليها أول مراحل التسمم ، وكذا عينات من اللبن والبول والبراز ، ومن نباتات القطن ومياه الترع والمصارف المجاورة والتربة . وأجرى العديد من التجارب المعملية والحقلية ، وقامت كلية الزراعة ــ جامعة القاهرة ــ بالتعاون مع وزارة الزراعة والمعمل المركزى للمبيدات فى عمل تجربة ميدانية كبيرة عن طريق وضع الفوسفيل مع أعلاف الجاموس والبقر بجرعات غير مميتة ، وتدرجت حتى وصلت للحدود السامة ، وتم تتبع ما يحدث فى الحيوانات من تغيير فى الوزن والشهية وإدرار اللبن ، وما يحدث ظاهريًا ، وأخذت عينات من اللحم واللبن والبول وحللت كيميائيًا بالطرق الكروماتوجرافية الغازية المتناهية الدقة ، كما عملت قطاعات هستولوجية لمحاولة تحديد المواضع التى تأثرت ، خاصة فى الجهاز العصبى ، كما قدر نشاط إنزيم الكولين إستريز وغيره من الإسترازات على فترات منتظمة من المعاملة ، وسارت هذه التجربة فى خط متواز مع العينات التى أخذت من قطور .

وثبت بالدليل القاطع حدوث ما أطلق عليه التحلل الميلينى Demyelination ، وهو حدوث انهيار وتحلل الميلين فى الغشاء العصبى ، كما أثبتت الدراسة التى قامت بها كلية الزراعة ــ جامعة الاسكندرية فى ذلك الوقت حدوث هذه الظاهرة على الدجاج . ومن الغريب أن هذا المبيد لم يسجل فى أمريكا نفسها (بلد المنشأ) ، وكانت حالات التسمم أكثر فى الجاموس عن البقر ، وكذلك فى الإناث عن الذكور . ولقد أصدرت وزارة الزراعة المصرية قراراً بمنع استخدام هذا المبيد على الإطلاق .

٢ ــ تأثير العمر على الحساسية للشلل المتأخر

Effect on age upon the susceptibility to paralysis

عمر الحيوان أو الإنسان أو الطائر من أهم العوامل التى تؤثر على ظهور واستمرار حدوث التأثير السمى العصبى المتأخر . والشلل لا يمكن إحداثه فى الدجاج الصغير ، حيث سبب مبيد الميبافوكس الشلل والقتل فى الدجاج (عمر سنتين) بجرعة فمية مقدارها ٤٠ ملليجرام/كيلو جرام . وعندما أعطيت هذه الجرعة لطيور (عمر سنة واحدة) لم يظهر التأثير المتأخر ، بينما لو أعطيت جرعة عن طريق الحقن تحت الجلد لظهرت الأعراض . وتعتبر جرعة قدرها واحد ملليجرام/كيلوجرام من مادة diisopropyl phosphoro fluoridate (DFP) كافية لإحداث الشلل فى الدجاج البالغ ، ولكنها فشلت فى

إحداث الشلل فى الدجاج عند إعطائه هذه الجرعة بالتتابع عشر مرات أسبوعيا . ولقد استنتج Barnes وجود عمر حرج عنده يكون الطائر حساساً . ولقد وجد أنه يتراوح بين ٥٥ — ٧٠ يوماً فى حالة المادتين DFP والـ Tocp .

وفى التجارب الخاصة بالتأثير المستخدم يستخدم الدجاج كحيوان تجارب ، نظراً لسهولة الحصول عليه ، وظهور الأعراض بوضوح — كما يمكن استخدام القطط .

ثالثاً : هستولوجيا التأثير السمى العصبى المتأخر فى الدجاج

١ – المظاهر العملة للضرر The general character of the lesion

تحدث ظاهرة الـ Demyelination عادةودائماً فى الأعصاب الوركية والحبل العصبى والنخاع فى الدجاج المسمم ، ونادرًا ما تحدث هذه التغيرات إلا بعد اكتمال ظهور الأعراض المرضية التقليدية . وهذه الظاهرة تعنى زيادة فقد الميلين فى المحور العصبى المحطم . وهذا الأثر يماثل ما يحدث عند نقص الثيامين فى الدجاج ، حيث يتحطم المحور نتيجة لهذا . ومن المهم الآن أن تحدد ما إذا كانت المبيدات الفوسفورية تؤثر على الخلايا نفسها ، وهنا نطلق عليها Cytotoxic ، أو إذا كانت تحدث التسمم نتيجة لتداخلها مع عمليات تمثيل الميلين Myelin metaboism .

٢ – تحلل المحاور العصبية Axonal degeneration

تتحلل المحاور العصبية بدرجات متفاوتة بعد ٨ — ١٠ أيام من حدوث التسمم ، حيث تصبح المحاور فى صورة حلقات متورمة ، ثم تتحلل إلى حبيبات دقيقة . وهذه التغيرات تظهر فى نفس الوقت الذى يحدث فى الميلين . وعند هذه المرحلة تنتج المحاور وتتحرز فى صورة شرائح أو صفائح أو ندب . ويحدث التحلل فى الألياف العصبية بدرجة أشد عنه فى حالة أجسام الخلايا العصبية .

وقد أثبتت الدراسات على الحبل العصبى والمخ عدم اكتمال وخلل فى أسطوانة المحاور العصبية ، وذلك فى جميع المناطق المغلفة بالغمد الميلينى .

٣ – التغيرات الخلوية Cellular changes

ليست هناك دلائل قاطعة على ظهور خلايا شيوان Schwann خلال الأسبوع الأول من التسمم ، ولكن بعد تأثر المحور وأغلفة الميلين ، فإن الخلايا الخاصة بالألياف التى أضيرت تبدأ فى الظهور وتصبح واضحة ، كما تظهر الخلايا الملتهمة الكبيرة فى هذه الألياف بعد ١٢ — ١٤ يوماً ، بينما لا تظهر الخلايا الرغوة Foam حتى اليوم العشرين .

وعند فحص الحبل الشوكى حتى ٣٥ يوماً من التسمم لا يظهر أى تغير فى الخلايا العصبية . أما جهاز جولجى ، فلا يحدث له تحطيم حتى ٣ أسابيع من التسمم . والخلايا الوحيدة التى أضيرت

وثبت ضررها باضطراد وانتظام هى خلايا القرن الأمامى فى المنطقة القطنية الخاصة بالحبل الشوكى ، وهذا يؤدى إلى حدوث ظاهرة تحلل الكروماتين Chrpmatolysis التى تبدأ فى فى الأطراف ، ثم تتجه للداخل .

رابعاً : العلاقة بين التركيب الكيميائى والتأثير السام المتأخر

The relation between chemical strucure and delayed neurotoxicitv

١ - نظرة عامة General

يعتبر التأثير العصبى المتأخر (DNTE) من الصفات المميزة للمركبات الفوسفورية العضوية . وهناك نوعان من المركبات التى تحدث هذا الأثر السام ، وهى :

بعض التراى أريل فوسفات التى تكون فعالة بتركيزات من ٥٠ - ٢٠٠٠ ملليجرام / كيلو جرام .

بعض المركبات الفوسفورية العضوية الألكيلية ، وهى شديدة الفعل عند تركيزات من ٠,٥ ــ ٢,٥ ملليجرام/كيلو جرام .

والمجموعة الأولى (التراى أريل فوسفات) تحدث تسمماً حادًّا بسيطاً عند التركيزات التى تسبب الشلل ، هذا إن حدث أساساً . ولا تظهر الأعراض الأولى للتسمم لعدة أيام . ويحدث تثبيط لنشاط الكولين إستريز CHE فى الدم والمخ .. وغيره داخل جسم الكائن الحى ، وتشابه فى سلوكها الـ TOCP .

أما المركبات الفوسفورية الألكيلية ، فتعتبر مثبطات قوية لـ CHE فى داخل وخارج جسم الكائن الحى ، حيث إن المعاملة بهذه المواد تعطى تسمماً حادًّا له نفس مظاهر تسمم الكولين إستريز ، والذى يمكن التغلب عليه والحد من خطورته بواسطة الأوكسيمات والأتروبين ، وهنا تمر فترة بدون أى أعراض سامة ، يحدث اضطراد فى ظهور الضرر والشلل .

وإثبات حدوث التأثير المتأخر (DNTE) مع المركبات الألكيلية أكثر صعوبة من المركبات الثلاثية الأريل ، ففى الأولى تتساوى الجرعات التى تحدث الشلل مع تلك التى تحدث الموت . والأمر الشائع أن الجرعة القاتلة أقل من الجرعة المحدثة للشلل ، وهنا .. ومع هذه المركبات ، فإن التأثير السام يحدث بكمية غير قاتلة بعد فترة معينة ، أو فى الحيوانات التى تمت حمايتها بإعطائها مواد وقائية Prpphylactic ahents ، مثل : الأوكسيم والأتروبين .

٢ – التسمم بواسطة الفوسفات الثلاثى الأريل
Neurotoxicity of the triaryl phosphate

ليس كل الفوسفات الثلاثى الأريل سموماً عصبية ، وبالرغم من عدم وجود أبحاث مكثفة لإلقاء الضوء على العلاقة بين التركيب الكيميائى والتأثير كسموم عصبية ، فقد وضعت بعض العلاقات الشاملة والعامة ، كما سيتضح من الجدول التالى (٥ — ١) .

ومن هذه الدراسة يتضح أنه من بين السبعة مشتقات المتماثلة ثبت أن اثنين منها تحدث التسمم العصبى ، وهما : TOCP ، و TEPP . ويختلف مظهر التسمم بالـ TEPP عن TOCP . ومن الجدول يتضح أيضاً أن المركبات الفعالة الأخرى تحتوى على إحلال فى الوضع أورثو . ولم يثبت أن زيادة الإحلال فى الوضع أورثو تزيد من التأثير العصبى السام ، بينما ثبت حدوث العكس ، أى أنها تقلل التأثير السام العصبى . ولقد أشار Henschler عام ١٩٥٨ إلى أن الإستر الأحادى (mono-O-ester) أكثر سمية من الإستر الثنائى ، وهذا أكثر سمية من الإستر الثلاثى . ولم يثبت حدوث ذلك مع مشتقات التولويل الأوكسيجينة (o-tolyl) ، ولكن ذلك أكثر احتمالاً مع (O-ethyl) والـ (O-n-propyl) . ومن ناحية أخرى .. فإن تكرار الإحلال فى الوضع أورثو على نفس الحلقة كما فى مشتقات الـ Xylenyl قد أدى إلى اختفاء تام لظاهرة التسمم العصبى ، فقد ثبت أن مادة Trixylenyl phosphate لا تحدث هذا الأثر إلا إذا استخدمت بجرعات حوالى ١ جرام/كيلو جرام .

وهناك حالتان استثنائيتان ، وهما الـ TPEPP ، والـ TPP حيث كان سلوكهما غير متماثل من الناحية المرضية أو الهستولوجية . أما بقية المركبات di-o-n-propyl phenyl p-methyl phenyl phosphates ، فهى فعالة فقط عند التركيزات العالية جدا . ولو أن هناك شكا كبيراً فى فعاليتها ، نظراً لأن تنقية العينات لم يكن كافياً .

٣ – العلاقة بين التركيب والسمية فى مركبات الفوسفور العضوية الألكيلية
Structure and neurotoxic activity amongst alkyl organophosphates

درست هذه المركبات بطريقة منظمة أكثر من الفوسفات الثلاثية الأريل . وهى مركبات سامة بتركيزات بسيطة جدا ، ولذا فإن المعاملة الوقائية باستخدام ١٠٠ ملليجرام/ كيلو جرام من المادة 2-hydroxy amino methyl- N-methyl pyridinium methane sulphonate + ١ ملليجرام / كيلو جرام من سلفات الأتروبين تعتبر طريقة مناسبة لاختيار هذه المركبات . والجدولان رقما (٥ — ٢ — ، ٥ — ٣) يوضحان العلاقة بين التركيب والفعل السام كمركبات سامة عصبية .

جدول (٥ – ١) : العلاقة بين الاحلالات المختلفة لمركب الترای أريل فوسفات وحدوث ظاهرة التسمم العصبي المتأخر .

المجاميـــع الإحـــلاليـــة (١)	(٢)	(٣)	النشاط السمي العصبي المتأخرة	الجرعة* ملليجرام / كجم
أ ـ ميثايل	أ ـ ميثايل	أ ـ ميثايل	موجب	٢٥
ميتا ـ ميثايل	ميتا ـ ميثايل	ميتا ـ ميثايل	سالب	٥٠٠٠
بارا ـ ميثايل	بارا ميثايل	بارا ـ ميثايل	سالب	٥٠٠٠
أ ـ إيثايل	أ ـ إيثايل	أ ـ إيثايل	سالب	٥٠٠×٥
ميتا ميثايل	ميتا ـ ميثايل	ميتا ـ ميثايل	سالب	٢٥٠٠
بارا ـ إيثايل	بارا ـ إيثايل	بارا إيثايل	موجب	٢٠٠
أ ـ ن ـ برونايل	أ ـ ن ـ بروبايل	أ ـ ن ـ بروبايل	سالب	٥٠٠×٥
٣,٢ ـ داى ميثايل	٣,٢ ـ داى ميثايل	٣,٢ داى ـ ميثايل	سالب	١٠٠٠
٥,٢ ـ داى ميثايل	٥,٢ ـ داى ميثايل	٥,٢ ـ داى ميثايل	سالب	٢٥٠٠
٦,٢ ـ داى ميثايل	٦,٢ داى ميثايل	٦,٢ داى ميثايل	سالب	٢٥٠٠
٤,٣ داى ميثايل	٤,٣ داى ميثايل	٤,٣ داى ميثايل	سالب	٢٥٠٠
٥,٣ داى ميثايل	٥,٣ داى ميثايل	٥,٣ داى ميثايل	سالب .	١٠٠٠
أ ـ ميثايل	أ ـ ميثايل	ميثا ـ ميثايل	موجب	٥٠
أ ـ ميثايل	أ ـ ميثايل	بارا ـ ميثايل	موجب	٥٠ ـ ٢٥
أ ـ إيثايل	أ ـ إيثايل	بارا ـ ميثايل	موجب	١٠٠
أـن ـ بروبايل	أ ـ ن ـ بروبايل	بارا ـ ميثايل	موجب	١٠٠
بارا ـ إيثايل	بارا ـ ميثايل	سالب	١٠٠×٤	
بارا ـ ميثايل	بارا ـ ميثايل	بارا ـ إيثايل	سالب	١٠٠×٧
أ ـ ميثايل	فينيل	فينيل	موجب	٥٠٠
أ ـ ميثايل	بارا ـ ميثايل	بارا ـ ميثايل	موجب	٢٥
أ ـ ميثايل	ميثا ميثايل	ميتا ـ ميثايل	موجب	٢٥
أ ـ ميثايل	ميثا ـ ميثايل	بارا ـ ميثايل	موجب	٢٥
أ ـ إيثايل	بارا ـ ميثايل	بارا ـ ميثايل	موجب	٥٠
أ ـ ن ـ بروبايل	بارا ـ إيثايل	بارا ـ إيتايل	موجب	١٠٠

مأخوذة عن Bondy et al عام ١٩٦٠

Hine et al عام ١٩٥٨

Henschler عام ١٩٥٨

جدول (٥ - ٢) : علاقة التركيب فى المركبات الفعالة والتسمم العصبى المتأخر .

نوع المركب	ى١	ى٢	الجرعة الدنيا التى تحدث الكساح مللجم/كجم
فوسفورو فلوريدات	ك يد$_٣$	ك يد$_٣$	٣٠
فل أفو أر$_١$ أر$_٢$ فو	ك$_٢$يد$_٥$	ك$_٢$يد$_٥$	,٧٥
	ك$_٣$يد$_٧$	ك$_٣$يد$_٧$	,٢٥
أ = فو ، أر$_١$ ، أر$_٢$ ، فل	إيزو — ك$_٣$يد$_٧$	أيزو — ك$_٣$يد$_٧$	,٣
	ك$_٤$يد$_٩$	ك$_٤$يد$_٩$	,٥
	أيزو — ك$_٤$يد$_٩$	أيزو ك$_٤$يد$_٩$	١,٥
	ك$_٤$يد$_٩$		١,٥
	ك$_٥$يد$_{١١}$	ك$_٥$يد$_{١١}$	٢,٥
	٢٠ se ك$_٥$يد$_{١١}$	٢٠ se ك$_٥$يد$_{١١}$	٢,٥
ك$_٦$يد$_{١١}$ (الحلقى)	ك$_٦$يد$_{١١}$	(الحلقى)	٢,٥
	ك$_٢$يد$_٥$	ن — ك$_٣$يد$_٧$	١,—
فوسفونو فلوريدات	أيزو — ك$_٣$يد$_٧$	ك يد$_٣$	١,—
آأر$_١$ فل فو ر$_٢$	أيزو — ك$_٣$يد$_٧$	ك$_٢$يد$_٥$	١,—
أ = فو ، أر$_١$ ، ر$_٢$ ، فل	ك يد$_٣$	أيزو — ك$_٣$يد$_٧$	٥,—
	ك$_٢$يد$_٥$	ك يد$_٣$	٣,—
أيزو —	ك$_٤$يد$_٩$	ك يد$_٣$	٣,—
فوسفورو فلوريدو ثيونات كب فل فور أر$_١$أر$_٢$	ك$_٢$يد$_٥$	ك$_٢$يد$_٥$	٥,—

	ر١	ر٢	الجرعة الدنيا م/جم
مركبات متنوعة	أيزو — ك$_٣$يد$_٧$أ	أيزو — ك$_٣$يد$_٧$أ	ن$_٣$ —,٥
س أ فو ر$_١$ر$_٢$	ك$_٢$يد$_٥$أ	فل (ك يد$_٣$)$_٢$ن	—,٥

جدول (٥ – ٣) : علاقة التركيب فى المركبات الغير فعالة والتسمم العصبى المتأخر .

نوع المركب	ر$_{١}$	ر$_{٢}$	س	الجرعة القصوى مللجم/كجم
مركبات متنوعة من نوع	ك$_{٢}$يد$_{٥}$	ك$_{٢}$يد$_{٥}$	كل	١٠٠
الفوسفور وفلوريدات ،	ك$_{٢}$يد$_{٥}$	ك$_{٢}$يد$_{٥}$	سيانو	٥٠
حيث يتم إحلال الفلور	ك$_{٢}$يد$_{٥}$	ك$_{٢}$يد$_{٥}$أك$_{٢}$يد$_{٥}$		١٠
بالمجاميع الأخرى	ن ـ ك$_{٣}$يد$_{٧}$أك يد$_{٣}$			١٠
أ س فو أر$_{١}$أر$_{٢}$	أيزر – ك$_{٣}$يد$_{٧}$	أيز ـ ك$_{٣}$يد$_{٧}$	يد ن ك$_{٢}$يد$_{٥}$	٥٠
	ن ـ ك$_{٤}$يد$_{٩}$	كل		
	أيزو ـ ك$_{٤}$يد$_{٩}$	كل		٢٠
	ك$_{٢}$يد$_{٥}$	ك$_{٢}$يد$_{٥}$	كب ك$_{٢}$يد$_{٤}$ن	٢٠
		ك$_{٢}$يد$_{٥}$ك$_{٢}$يد$_{٥}$		
	أ ك يد$_{٣}$	أ ك يد$_{٣}$	ك يد$_{٣}$	٥٠
فوسفينوفلوريدات	ك$_{٢}$يد$_{٥}$	ك$_{٢}$ ٥		٥
أفل فو ر$_{١}$ ر$_{٢}$	ن ـ ك$_{٣}$يد$_{٧}$	ن ـ ك$_{٣}$يد$_{٧}$		٥
	أيزو ـ ك$_{٣}$يد$_{٧}$	أيزو ـ ك$_{٣}$يد$_{٧}$		٥
	ن ـ ك$_{٤}$يد$_{٩}$	ن ـ ك$_{٤}$يد$_{٩}$		٢,٥
	ى$_{١}$.	ى$_{٢}$	ى$_{٣}$	ى$_{٤}$
بيروفوسفونات	ك$_{٢}$يد$_{٥}$أ	ك$_{٢}$يد$_{٥}$أ	ك$_{٢}$يد$_{٥}$أ	ك$_{٢}$يد$_{٥}$أ
ر$_{٣}$أ$_{١}$ ١أر$_{١}$ر$_{٢}$ر$_{٤}$	ك$_{٢}$يد$_{٥}$أ	ك يد$_{٣}$	ن ـ ك$_{٣}$يد$_{٧}$أ	ك يد$_{٣}$
فو ـ أ ـ فو	ن ـ ك$_{٤}$يد$_{٩}$أ	ك يد$_{٣}$	ن ـ ك$_{٤}$يد$_{٩}$أ	ك يد$_{٣}$
	ك$_{٢}$يد$_{٥}$أ	ك يد$_{٣}$	ك$_{٢}$يد$_{٥}$أ	ك$_{٢}$يد$_{٥}$
	أيزو ـ ك$_{٣}$يد$_{٧}$أ	ك يد$_{٣}$	أيزو ـ ك$_{٣}$يد$_{٧}$	ك يد$_{٣}$
	ك$_{٢}$يد$_{٥}$أ	ك يد$_{٣}$	ك$_{٢}$يد$_{٥}$أ	ك يد$_{٣}$

كما هو واضح من هذه الجداول ، فقد تم اختبار العديد من المركبات التابعة للـ phospho-Fluoridates ، وكذا كثير من المركبات القريبة منها . ويتضح أيضاً أن هذه الإحلالات الموجودة فى جدول (٥ – ٤) لم تؤثر على حدوث التأثير السام العصبى ، ولا على مكان حدوثه ، ولا على شدته ، ولكنها تشير إلى إمكانية استخدام الجرعات القاتلة عدة مرات . ويعتبر ذلك من أهم العوامل المحددة لما يعرف بالاستجابة السلبية Negative response . وبناء على ذلك .. يمكن وضع تعميم أو تصور عام للعلاقة بين التركيب الكيميائى والفعل العصبى السام على النحو التالى :

١ ــ جميع المركبات الفوسفورية العضوية الألكليلية التى أحدثت تأثيراً عصبيا سامًا تحتوى على الفلوريْن ، وليست جميع المركبات المحتوية على هذه الذرة الفعالة ونشطة فى هذا

الخصوص .

٢ ــ طبيعة مجاميع الألكيل المرتبطة بالإستر الأكسجينى ، أو المرتبطة مباشرة مع ذرة الفوسفور فى المركبات phosphoro and phosphates fluoridates ليس لها دور حرج ، كما يتضح من الجدول (٥ – ٤) .

جدول (٥ – ٤) : تأثير مجاميع الألكيل على الفعل السمى العصبى المتأخر .

نوع المركب	عدد الاختبارات	عدد (+)	نوع المركب	عدد الاختبارات	عدد الموجب (+)
ار١ ار٢ فو فل	١١	١١	اس فو ار١ ار٢	٩	صفر
افل فو ار١ ر٢	٥	٥	ر١ ، ر٢ = مجموعات الكيل		
كب فل فو ار١ ار٢	١	* س = مجاميع متنوعة			
أفو ع ر١ فل ق ر٢	٣	٣	ع = أكسجين أو مجاميع		
		أمينية ثانوية			
أ فو ر١ فل ر٢	٤	صفر	ق = أكسجين أو مجاميع		
		أمينية ثانوية			
ر٢ار ر١ فو أ فو أ١ ار١	٦	صفر	أو رباعية		

٣ ــ لابد من وجود إستر أكسجينى واحد ، وقد يعزى عدم سمية مركبات Phoshinic fluorides إلى هذا السبب ، ورمزها كما يلى :

أ فل فو ر١ ر٢

٤ ــ احتمال إحلال الإستر الأكسجينى تحت ظروف معينة بمجموعة أمينو ثنائية ، كما فى المركبات التالية :

أ فل فو أ(يثايل) ن(ك يد٣)٢ .

أ فل فو يد ن يد٢ك٣ – أيزو

يد ن يد٢ك٣ – أيزو « ميبافوكس »

وليس من الواضح حتى الآن كيفية حدوث هذا الإحلال .

خامسا : تقنيات الفعل العصبى السام للمبيدات الفوسفورية العضوية

The mechanism of neurtoxic action of organophosphates

١ ــ اعتبارات عامة General considerations

يلزم أن تعطى أى نظرية متكاملة عن التأثير العصبى السام للمركبات الفوسفورية العضوية تفسيرات كافية عن أربعة أنواع من مظاهر التسمم :

١ ــ أسباب ومظاهر التأخير فى ظهور الأعراض المرضية .

٢ ــ الاختلافات الظاهرية بين الأنواع فى استجابتها لهذه المركبات .

٣ ـــ المراكز العالية التخصص التى يحدث فيها الضرر الهستولوجى .

٤ ـــ لماذا تكون كل المواد الفعالة كسموم عصبية Neurotoxic (ماعدا حالة واحدة) مناهضات لإنزيم ChE ، بالرغم من وجود العديد من مناهضات الإنزيم anti - ChE غير فعالة كسموم عصبية ؟ ولم تظهر حتى الآن نظرية تجيب على هذه النقاط الأربع ، ولكن جرت محاولات ظهر فيها أن الضرر البيوكيميائى يحدث بسرعة جدا بعد التسمم . ويرتبط التأخير فى ظهور الأعراض والعلامات السامة مع السموم العصبية بوجود تجمع مادة التمثيل Metbolite التى تقل تدريجيا كنتيجة لإيقاف عمليات التمثيل ذاتها ، والتى تحدث الضرر البيوكيميائى ، وهنا لابد من إبراز دور الأنواع المختلفة . وقد تقع المناطق التى يحدث بها ضرر بيو كيميائى خارج الجهاز العصبى ، وهذا أمر نادر الحدوث .

٢ ـــ دور الكولين إستريز فى إحداث التأثير العصبى السام

The role of ChE in the poduction of neurotoxic effects

لابد أن تسير الأبحاث الخاصة بالفعل البيوكيميائى للسموم نفسها جنباً إلى جنب مع الدراسات المتخصصة بالعلاقة بين التركيب الكيميائى والأثر السام العصبى ، مع الأخذ فى الاعتبار أن الموادالسامة العصبية تقريباً كلها مناهضات لإنزيم ChE ، وهذه كلها قد تعطى نظرية قريبة جدا من الواقع . وفى عام ١٩٤١ اشتغل الباحث Bloch على مادة Tocp فقط . وقد قال إن فقد نشاط إنزيم ChE عند نهاية الصفيحة الحركية ربما يكون السبب المباشر لحدوث الشلل . ولم تلاق هذه النظرية القبول لعدة اعتبارات ، منها : أنها لم تستطع أن تشرح أسباب تأخر ظهور الأعراض المرضية ، وكذلك لم تجب على الحقيقة التى تشير ألى أن المناطق التى تضار هى المراكز العالية التخصص ، خاصة فى الجهاز العصبى .

وأثبتت الدراسات حديثاً أن مادة Tocp غير فعالة إلى حد كبير على الAche ، وهو الإنزيم الذى يكسر Ach عند نهاية الصفيحة الحركية . وفى الحقيقة فإن Tocp تثبط فقط الـ Bu chE . ولقد أجرى Thompson وزملاؤه تعديلاً على هذه النظرية ، فقد أوضحوا أن ال Bu chE يرتبط بالمادة البيضاء فى بعض المناطق بالمخ والحبل الشوكى ، حيث تحدث ظاهرة تحطم وتحلل الميلين Demyelination . وحتى ذلك الوقت كان من المعروف أن جميع المركبات السامة العصبية المعروفة ، وهى DFP-Mipafox-Tocp ، كلها مناهضات متخصصة على الـ Bu chE ، ومن ثم فقد قال إن تثبيط هذا الإنزيم يسهم بطريقة ما فى حدوث عملية ال Demyelination . وقد أظهرت النتائج المتحصل عليها من العديد من الأبحاث حدوث تثبيط لل Bu che فى البلازما والمخ والحبل الشوكى فى الدجاج بعد تسممها بال Tocp ، واستمر نشاط هذا الإنزيم منخفضاً لمدة عشرة أيام بعد ذلك ، بينما لم يتأثر إنزيم Ache الموجود فى الأنسجة .

ولقد أظهر Tocp تأثيرات متباينة على الـ Bu chE فى أنسجة الأنواع المختلفة ، حيث يكون شديد التخصص للإنزيم الموجود فى مخيخ الإنسان ، والحبل الشوكى ، والعصب الوركى ، بينما كان

أقل تخصصاً على نفس الأنسجة فى الدجاج والأرانب ، كما كان غير فعال على الإنزيمات المقابلة فى الأنسجة العصبية للفئران حتى بتركيزات كبيرة جدا . كما درس أثر الـ Tocp على العديد من الأنظمة الإنزيمية . ولقد وجد أن أكسدة الجلوكوز والبيروفات بواسطة مهروس المخ والتربسين والأمين أوكسيديز فى المخ ، والليثينيز فى البنكرياس ، والسيفالينيز فى المخ لم تتأثر بهذه المادة . أما فى الدجاج المسمم ، فإن نوعين فقط من الإنزيمات هى التى فقدت نشاطها بدرجة مؤثرة ، وهما Bu ChE والـ Ali esterase الخاص فى الحبل الشوكى ، واتضح أن الـ chE أكثر تعرضاً للتثبط بدرجة أكبر من الـ Ali esterase .

والآن يمكننا أن نتساءل لو أن افتراض العالمين Eart & Thompson الذى يشير إلى أن فقد نشاط ال Bu chE هو المسئول عن عملية التحلل الميلينى صحيحاً ، فإن كل مادة مناهضة لهذا الإنزيم لابد أن تكون سما عصبيا .

إلا أنه قد اتضح مع بعض المناهضات المتخصصة على الـ BuchE أنها غير فعالة كسموم عصبية ، فقد قام Davison عام ١٩٥٣ بدراسة وضع الـ Mipafox — TocP — DFP O,O-disopropyl-o-p nitrophenyl phosphate ، والـ N,N,N,-telra isopropyl pyrophosphoroamide ، والـ Tetraisopropyl pyrophosphate وقد وجد هذا العالم أن المركبات الثلاثية الأولى تحدث الشلل ، بينما تفشل الثلاثة الأخرى فى إحداثه . وفيما عدا الـ Tocp ، فإن التثبيط يتساوى فى المواد السامة العصبية وغير العصبية . وتتمثل هذه الظاهرة (التثبيط) فى حدوث انخفاض سريع للـ BuchE ، متبوعاً بفقد متدرج للنشاط ، ومن ثم يحدث إيقاف كلى لنشاط الإنزيم خلال الست أو الثمانى ساعات التالية . أما مع الـ TocP ، فإن التثبيط يكون أكثر امتداداً ، ويظل مستوى النشاط الإنزيمى منخفضاً لمدة عشرة أيام . وفى تجارب أخرى ظل مستوى الـ BuchE بالجهاز العصبى المركزى منخفضاً جداً مع تكرار حقن المثبط لمدة ١٠ — ١٤ يوماً ، ومع هذا لم تظهر أعراض التسمم العصبى . وقد أشار العالم أن طول أو قصر الفترة التى يحدث فيها فقد لنشاط الإنزيم لا ترتبط مع إحداث الشلل .

وقد تحدد الدور الأكثر احتمالاً للـ ChE حديثاً بواسطة العلماء Daviers,Runens Halland عام ١٩٦٠ ، حيث اتضح من أبحاثهم الدور المؤكد للفلورين Fluorine الموجود فى المركبات الفوسفورية العضوية المؤلكلة .حيث أشاروا إلى أن الضرر البيوكيميائى يتأتى من انفراد الفلورين فى الداخل in situ ، ومن ثم يحدث انسداد أو إيقاف بعض دورات التمثيل ، ولذلك فإن دور الـ chE يعتبر دوراً أولياً ، وليس من الضرورى أن يكون هو الدور الرئيسى ، فقد يؤدى تكسير الرابطة $\overset{O}{\overset{\|}{P}}$ - X إلى انفراد مسبب متحرك سام Toxic moeity ، وهذا يؤثر على التسمم البيوكيماوى . ومن المفهوم الآن أن أى عميلة تؤدى إلى تكسير الرابطة $\overset{O}{\overset{\|}{P}}$ - X فى الموضع in situ لانفراد إطلاق أيون الفلوريد ستحدث نفس النتيجة النهائية . ونقطة الضعف الوحيدة فى هذه النظرية أنها لا تنطبق على الفوسفات الثلاثى ، الأريل ، ومن المحتمل أن مجاميع الـ Alkyl phenyl الإحلالية أو نواتج تمثيلها قد تعمل كسموم ، ولكن مع ذلك تظل هذه النظرية أكثر قبولاً .

٣ – فيتامين E والتسمم العصبى Vitamin E and neurotoxicity

نظراً لأن مادة (TcP) تحدث ضموراً للخصيات ، نزيفاً داخلياً ، فقد ظهر أن مادة (TocP) (TcP) تتداخل مع تكوين فيتامين E . ولقد أوضح Menuier أن (TocP) يحدث نقصاً ملحوظاً فى مستوى التوكوفيرول Tocopherol فى بلازما الأرانب ، ومن ثم استنتج أن (TocP) مادة مناهضة لفعل الفيتامين E ، حيث إن فيتامين E لا يمنع تثبيط الـ BuchE ، فلا يحدث شللاً فى الدجاج مع الـ (TocP) . فعند اعطاء التوكوفيرول والـ (TocP) للدجاج يمتص الـ (TocP) من الأمعاء ، بينما لا يحدث امتصاص للتوكوفيرول . وعندما يستمر إعطاؤهم بالتتابع Simultaneously ، فإن إنزيم BuchE هو الوحيد الذى يثبط جزئياً ، أما الدجاج ، فلا تظهر عليه أعراض الشلل حتى الجرعة الثانية من الـ (TocP) . ولم يعرف بعد بدرجة كافية الميكانيكية التى تمنع بها الـ (TocP) امتصاص التوكوفيرول . وبالإضافة إلى ذلك .. فقد تتداخل بعض الكحولات الدهنية فى هذه العملية .

٤ – مشاكل علاج حالات التسمم العصبى بالمركبات الفوسفورية العضوية
The problems of therapy in organophosphates neurotoxicity

من المعروف أن الأوكسيمات والأتروبين مواد فعالة ضد التأثيرات السامة . ولم تعرف معاملة علاجية دوائية للتسمم العصبى بالمبيدات الفوسفورية العضوية . وينحصر العلاج فقط فى الطرق الطبيعية ، أى محاولة إرجاع الجسم لحالته الطبيعية ، أو إعادة توازنه . ونظراً لوجود فترة تسمى الفترة المتأخرة قبل حدوث العلامات الدالة على التسمم العصبى يبرز سؤال بأى شىء نعالج ؟ ومن الناحية النموذجية فإن مهاجمة أماكن الضرر البيوكيميائية تمثل الاتجاه الصحيح والأكثر قبولاً ، ولذا فإن محاولات إصلاح هذه المناطق بعد عدة أيام من حدوث الضرر تبدو مناسبة ومن ثم فإن الاتجاه العملى يتمثل فى إسراع شفاء الغشاء والمحور العصبى بعد تحطيمه .

ولابد أن تتجه الأبحاث الحديثة فى المستقبل ناحية :

(أ) محاولة معرفة العملية السامة التى تحدث فى حالة التأثير السام المتأخر على العصب .

(ب) معرفة خصائص هذا الضرر ، مع التركيز على محاولات الإسراع من شفاء العصب المتأثر .

سادساً : التأثير السمى العصبى للمركبات الفوسفورية العضوية فى الإنسان :
Organophosphates neurotoxicity in man

١ – التأثير السام كما ظهر مبكراً Early manifestations of neurotoxicty

من بين آلاف الحالات السامة التى حدثت فى الآدميين بعد استخدام الترای كريزل فوسفات لم يثبت أن أيًا منهم تسمم بمادة واحدة فقط ، نظراً لاختلاف العلامات المرضية من سنة لأخرى ، ومن حالات وبائية لأخرى .

وهذه الظاهرة ربما ترجع إلى أن التجهيزات المختلفة للمركبات احتوت على نسبة أكبر من المكونات الأصلية لإسترات التراى أريل فوسفات ، أو ربما ترجع إلى الصفات السامة للمواد التى يرتبط بها الـ TcP ، مثل المستخلص الكحولى للزنجبيل ، وزيت Torpedo ، وزيت الطائرات النقى . وبصرف النظر عن السبب ، فإن الصورة التفصيلية للأعراض المرضية سوف تتأثر ، والحالات الوحيدة المؤكدة التى ظهر التسمم فيها نتيجة لمادة نقية نسبيًّا ما حدث نتيجة للمبيد الحشرى ميبافوكس فى كمبردج بإنجلترا عام ١٩٥١ .

وأكثر الحالات خطراً سجلت على سيدة كيميائية عمرها ٢٨ عاماً كانت تعمل فى مصنع لهذه المادة على نطاق تجارى صغير . ولقد اشتركت هذه السيدة فى تطوير مختلف المبيدات الحشرية الفوسفورية لمدة ٢١ عاماً قبل أن تنقل إلى المستشفى فى يوم ٢١ أغسطس عام ١٩٥١ . وخلال هذه الفترة كانت تتعرض لعدد من هذه المركبات باستمرار فى المعمل .

وفى البداية ظهرت عليها أعرض تسمم نتيجة مناهضة الـ ChE يوم ٢٠ أغسطس . وقد أمكن إيقاف هذه الأعراض بالحقن بالأتروبين عندما أعطيت ٥٨ ملليجرام فى فترة ٤ أيام فقط . ولقد انخفض معدل إنزيم ChE فى كرات الدم الحمراء (الأستيايل كولين إستريز) وكذلك فى البلازما Bu chE (Butyro Cholin) esterase إلى الصفر . وكانت تبدو صحيحة وعادية بعد ١٤ يوماً من التسمم ، ومن ثم غادرت المستشفى . وخلال الأسبوع الثالث من التسمم الحاد لاحظت ضعفاً فى الأرجل ، ثم عادت للمستشفى مرة أخرى بعد ٢٥ يوماً من ظهور أعراض التسمم الحاد ، حيث لوحظ أنها تعانى من شلل نتيجة لارتخاء الأرجل وضعف العضلات ، ولم تعان من نقص فى حساسية الجلد . وبعد خمسة أيام اكتمل ظهور الشلل فى الأطراف الخلفية ، وتداعت قوى الأيدى ، ثم بدأت فى التحسن البسيط بعد ٥٦ يوماً من التسمم الحاد . ويتشابه تقدم حدوث الشلل فى الإنسان بعد التسمم بالميبافوكس مع الـ Tocp .

ويبدو التشخيص المرضى واضحاً ، ويتمثل فى حدوث ضرر بالغ للأعصاب الحركية ، مع عدم القدرة على تأدية الوظائف الحركية . وقد أكدت الدراسات الهستولوجية الأعراض الإكلينيكية ، حيث تركز الضرر فى الأعصاب وخلايا القرن الأمامى فى الحبل الشوكى ، وفى بعض الحالات فى الخلايا الحركية والنخاع .

٢ ـــ المراحل المتأخرة للتسمم العصبى فى الإنسان

The late stages of neurotoxic effects in man

يمكن تقسيم التأثير المرضى المتأخر إلى قسمين ، وهما : المظاهر العصبية Neural ، والعصبية الإضافية Extra neural . وبعد فترة طويلة من التسمم قد تصل إلى عام كامل يبدأ التحسن على الأطراف الأمامية بدرجة أكبر من الأطراف الخلفية . ولا يؤثر العمر على هذه المعلومات .*وخلال هذه المرحلة يكون الشلل على صورة تشنجات ، بدلاً من الارتخاء كما هو الحال فى أولى مراحل

التسمم . ويكون ضمور العضلات شائعاً فى الأطراف . وبالرغم من ضمور عضلات الأيدى ، تظل قبضة اليد قوية ، وتحدث عملية تحلل فى الأعصاب ، حيث تصبح المحاور غير منتظمة فى العرض ، كما يقل عددها ، ويحدث فقد ملحوظ فى ميلين الأعصاب ، ونمو متزايد للأنسجة الضامة بالعصب ، كما يضار الحبل الشوكى ، ويحدث تغير فى ساق المخ والمخيخ . ولم تسجل حالات تدهور شديدة فى الخلايا العصبية فى المخ كذلك التى حدثت فى الحبل الشوكى .

الفصـــل الســـادس

التأثيرات الطفرية لمبيدات الآفات

Genotoxic effects of pesitcides

من أعقد المشاكل فى مجال تطوير مبيدات الآفات الحصول على مركب متخصص الفعل ضد الآفة المستهدفة بحيث لا يحدث أضراراً على الكائنات الأخرى ، بالرغم من التشابه فى التركيب الجينى ونظام التمثيل . ويجب أن يؤخذ فى الاعتبار أن الاستعمال السيء للمبيدات يحدث تأثيرات جانبية ضارة غير مرغوبة . وتعتبر التأثيرات الجينية الضارة ذات خطورة كبيرة لأنها تضم الأمراض الوراثية الجينية والسرطانات وإيقاف وظيفة التناسل وتشوهات المواليد . ومن المؤسف عدم إمكانية تجنب التأثيرات الطفرية من المبيدات التى يتركز استخدامها على التربة والنباتات ، ومن ثم تدخل فى دورة الغذاء الخاصة بالإنسان والحيوان . ولقد حددت وكالة حماية البيئة الأمريكية ثلاثة أنماط من الأضرار الوراثية :(١) فى الجينات على المواضع المختلفة .(٢) تلف وإصلاح الـ DNA .(٣) التبدل الكروموسومى . ويعنى الطفور الجينى حدوث تغيير فى نظام تتابع قواعد DNA فى الجين الواحد عن طريق الحذف أو الإدخال أو الإحلال لإحدى القواعد فى شفرة هذا الحمض النووى . وبعض المبيدات تظهر التأثيرات الجينية مباشرة ، والتى يمكن ملاحظتها فى الفحص الميكروسكوبى ، والبعض الآخر لا يحدث التأثير إلا بعد حدوث مرحلة التمثيل التنشيطى . وقد تظهر التجارب خارج جسم الكائن الحى In vitro ، كما فى تحضيرات كبد الفأر المتماثلة وراثيا تأثيرات جينية . وهناك نقاط اعتراض على هذه الطريقة تتمثل فى مدى واحتمال تطابق نتائج هذه الدراسة فى الخارج مع ما يحدث داخل الجسم In vivo . والجدول (٦ — ١) يشتمل على إحصائيات الحالات الموجبة الطفرية لمبيدات الآفات باستخدام النظم المختلفة للاختبارات .

والاختبارات التأكيدية تشتمل على معرفة التغيرات التى تحدث فى النشاط الأيضى للكائن المختبر .

ومن الثابت أن الذين اكتشفوا المبيدات لم يخطر ببالهم التأثيرات الجانبية الرهيبة التى يمكن حدوثها بعد التعرض لهذه السموم خلال التطبيق الميدانى ، ولذلك تركز الاهتمام على التأثيرات السامة الحادة ، والتى تحدث خلال فترات قصيرة من التعرض للمبيد ، والتى تتوقف حدتها على نوع المبيد ،

جدول (٦ – ١) : عدد الحالات الموجبة الطفرية لمبيدات الآفات وعلاقتها بنوع الإختبار .

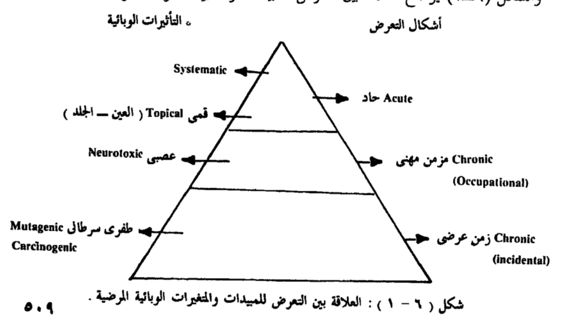
نوع الاختبار الأولى	عدد الحالات الموجبة (+) فى المبيدات					نوع الاختبار	عدد الحالات الموجبة (+) فى المبيدات				
	حشرية	حشائش	فطرية	المجموع	مجموع المركبات		حشرية	حشائش	فطرية	المجموع	مجموع المركبات
YE3	٩	٤	٥	١٨	٦٣	LST	٨	٦	٣	١٧	١٧
REW	٣	٦	٢	١١	٦١	SCC	٦	١	١	٨	١٣
SAL	٥	٣	٢	١٠	٦٣	SAR	٣	٢	٢	٧	١٩
REP	٣	٣	٣	٩	٦١	YER	٤	١	صفر	٥	١٤
UDH	٥	صفر	٢	٧	٥١	YEH	٤	١	صفر	٥	١٤
WPU	٢	صفر	ط	د	٦٣	SRL	صفر	٣	٢	٥	٣١
						MVM	صفر	٢	١	٣	١٣
						DLM	صفر	صفر	صفر	صفر	١٠

وخصائصه الطبيعية والكيميائية ، ودرجة الثبات والتوزيع بين مكونات البيئة ، والجرعة ، وطريقة التعريض المباشر أو العرضى وعدد مرات التعريض ، والحالة الصحية والنفسية ، وجنس الإنسان الذى تعرض للسم علاوة على الظروف البيئية السائدة من حرارة ورطوبة وضغط جوى .. إلخ . ولقد سبقت الإشارة إلى مقياس درجات سمية المبيدات ، والذى أقرته منظمة الصحة العالمية WHO ، والذى بموجبه قسمت المبيدات من حيث السمية إلى ثلاثة أقسام (عالية — شديدة — متوسطة السمية) ، كما سبق تحديد بعض مدلولات الاصطلاحات فى هذا المجال ، مثل : الجرعة السامة Toxic dose ، والمستوى الذى لا يحدث تأثيراً No, Effect level ، وقيمة المستوى الحدى Tolerance Value . ومن المعروف أن دراسات السمية تجرى على حيوانات التجارب ، وهى إلى حد ما تسفر عن نتائج قريبة وليست متماثلة لما يحدث فى الإنسان ولقد أشار الأستاذ الدكتور عبد الفتاح عبد الحافظ « أستاذ المبيدات بكلية الزراعة — جامعة عين شمس فى مقالة بعنوان « مقدمة عن أنواع المبيدات وتأثيرها السمى والوراثى » أنه فى الوقت الراهن توجد اتجاهات لدراسات فيزيقية خاصة بالانتقالات غير الخطية للطاقة وهذه تمكن من الاستغناء عن حيوانات التجارب .

وتجدر الإشارة إلى أن أغلب حالات التسمم تحدث من المبيدات الحشرية تليها مبيدات القوارض . ومن أكثر قطاعات الناس تعرضاً للتسمم هؤلاء الذين يشتغلون فى المصانع الخاصة بتخليق أو تجهيز المبيدات ، وكذلك القائمون بالتطبيق الميدانى من رش أو تعفير ، سواء بالوسائل الأرضية أم الجوية . ومن المؤسف أنه لا توجد سجلات واضحة أو دقيقة فى مصر حتى الآن عن حالات التسمم من جراء التعرض المباشر وغير المباشر بجميع أنواعها . ويحدث التسمم المزمن من جراء التعرض لمخلفات وبقايا المبيدات ، ومن ثم تبرز أهمية تحديد الحدود الآمنة لهذه السموم والمسموح بتواجدها فى المواد

الغذائية والماء والهواء ، وكذلك تحديد الكمية المسموح بتناولها يوميا ، دون أن تؤدى لحدوث أضرار A cceptable daily intake أو ADI . ومن أصعب الدراسات تلك التى تحاول الربط بين التعرض للمبيدات وانتشار بعض الأمراض الوبائية ، حيث تمثل عدم توفر البيانات الخاصة بتتابع استخدام المبيدات فى منطقة الدراسة العقبة الرئيسية فى سبيل الوصول إلى الاستنتاجات والعلاقات الواضحة فى هذا الخصوص . وتجرى الآن محاولات جادة لإيجاد علاقة بين التعرض للمبيدات وحالات تليف وسرطان الكبد فى الإنسان المصرى من خلال المشروع القومى لأمراض الكبد تحت إشراف الأستاذ الدكتور يس عبد الغفار .

ومن الثابت أيضاً أن جميع المواد الكيميائية وبدون استثناءات يمكن أن تحدث تأثيرات جانبية ضارة بما فيها التغييرات فى حالة وراثة الكائن الحى الذى تعرض لها وبدرجات متفاوتة (سرطانات ــ طفرات ــ مسخ) فى أجهزة الكائن . والمادة الماسخة هى التى تستحث أو تزيد من حدوث التشوهات الخلقية نتيجة لموت أو تلف خلايا معينة . وتتوقف درجة المسخ على وقت وطريقة المعاملة ، ومستوى الجرعة ، وعدد مرات التعرض ، والحالة الصحية والنفسية للكائن . ومدى التأثيرات الطفرية ، فيقصد بها أى تغييرات فى المادة الوراثية ، ولكنها تورث . والمادة المطفرة يقصد بها المادة القادرة على إنتاج طفرة فى الخلايا الجرثومية . والطفرات يمكن أن تؤدى إلى العديد من التأثيرات الضارة الطفرية . ولقد أشار Davus عام ١٩٧٧ إلى العلاقة بين درجات وأنواع التعرض للمبيدات والمتغيرات الوبائية المرضية «Epidemiology» ، فقد وجد على سبيل المثال أن الجنس الأسود يحتوى على بقايا د.د.ت أعلى مما يحتويه الجنس الأبيض فى جميع الأعمار المختلفة ، كما أن مستوى تعرض الذكور يفوق الإناث ، ويقل التعرض فى الناس ذوى المستوى الاجتماعى العالى ، كما توجد علاقة بين التعرض والعادات الغذائية ، وطبيعة المهنة أو الوظيفة ، وكذلك العوامل المناخية .. والشكل (٦ــ١) يوضح العلاقة بين التعرض للمبيدات والمتغيرات الوبائية المرضية :



شكل (٦ - ١) : العلاقة بين التعرض للمبيدات والمتغيرات الوبائية المرضية .

والتعرض المزمن العادى أو المهنى يخص العاملين بمصانع المبيدات ، أما التعرض المزمن العرضى فهو يختص بأفراد المجتمع كله ، والذى ينتج من وجود آثار من المبيدات فى الغذاء والهواء والماء ولا يمكن تجنبه .

ولقد تناولت الدكتورة سوسن الغزالى بكلية الطب ـ جامعة عين شمس موضوع وبائيات التعرض للمبيدات الحشرية ، وأشارت إلى أهم طرق دخول المبيدات لجسم الإنسان ، ونخص بالذكر(١) عن طريق الجهاز التنفسى (الاستنشاق) كما يحدث عند استخدام المساحيق والمدخنات والسوائل ، حيث إن ٥٠٪ من المبيد المستنشق يترسب حول الممرات العلوية للجهاز التنفسى ، ثم يتم بلعها بعد ذلك ، و٢٥٪ تطرد ، والـ ٢٥٪ الباقية تترسب داخل الجهاز التنفسى السفلى .(٢) عن طريق الجلد ويزداد دخول المبيدات عن هذا الطريق كلما زادت درجة ذوبانه فى الدهون . ولقد ثبت دخول ١٠٠٪ من المبيد عن طريق جلد الخصية ، ثم الرأس والرقبة (٣٢ ــ ٤٧٪) . وتتوقف كمية دخول السموم على حالة الجلد ، حيث يزيد الدخول فى وجود حالات الأكزيما فى مناطق الجلد المعرضة .(٣) عن طريق الجهاز الهضمى ، وهو الطريق الذى يصعب تحديد درجة حدوث التسمم من خلاله ، ويشمل تناول الطعام الملوث ، والتدخين بأيد ملوثة ، وشرب المياه الملوثة ، واستنشاق المبيدات .(٤) عن طريق العين ، وخطورة هذا الطريق تتمثل فى التأثير الموضعى للمبيدات على العين . ومن المؤسف أن العاملين فى مصانع تجهيز المبيدات وعمال التطبيق الميدانى فى جميع البلاد الفقيرة لا يلقون أدنى اهتمام لوسائل الحماية من أخطار التسمم بالمبيدات . ومن ثم تدخل المبيدات وتمتص من خلال جميع الطرق الأربعة المذكورة أعلاه ونخص بالذكر حسب الخطورة . الاستنشاق ، يليه الجلد ، ثم الجهاز الهضمى . ولا توجد حتى الآن أية دراسات عن علاقة التعرض للمبيدات ، وأمراض العيون الشائعة قديماً وتلك التى استحدثت فى المجتمع المصرى .

ولقد عددت الباحثة أهم أوجه التأثيرات الضارة للمبيدات على الأجهزة الحيوية ، بالرغم من عدم وجود إحصائيات على المستوى القومى فى النقاط التالية :

١ ــ التأثيرات العصبية والتى تصاحب العديد من المبيدات الفوسفورية والكاربامات والكلورينية والبيرثرينات المصنعة وغيرها .

٢ ــ التأثيرات النفسية والسلوكية وما زالت فى مرحلة الدراسة .

٣ ــ التأثيرات على الكبد والكلى ، مما يؤدى إلى عدم القيام بالوظائف المطلوبة منهما . ولقد شاعت فى هذه الأيام فى مصر وغيرها من الدول النامية حالات الفشل الكبدى والكلوى ، ولا يمكن استبعاد أثر التلوث البيئى بالمبيدات على هذه الأمراض .

٤ ــ التأثيرات على الجلد والعيون ، مثل : أمراض الحساسية ، والمياه البيضاء فى العيون .

٥ ــ التأثيرات على الجهاز التنفسى ، مثل : تليف الرئتين (مبيد التوكسافين) .

٦ ــ التأثير الطفرى والسرطانى للمبيدات ، كما فى مركبات الزرنيخ وغيرها .

ولقد أشار الأستاذ الدكتور على زين العابدين « أستاذ الوراثة بكلية الزراعة ــ جامعة عين شمس » فى مقالة عن « التأثير الطفرى لمبيدات الآفات » فى الندوة التى عقدت بالكلية فى ٢٨ نوفمبر ١٩٨٥ أن حوالى ٩٠٪ من المركبات ذات المقدرة الطفرية لها أيضاً تأثير موجب كمسببات للسرطان . كما أشارت تقارير لجنة البحوث التطبيقية التابعة للأمم المتحدة فى تقارير ١٩٧٧ و١٩٨٢ أن ١٠٪ من إجمالى المواليد فى شتى أنحاء العالم تعانى أو سوف تعانى من أمراض وراثية خطيرة تعزى أساساً إلى التلوث البيئى المتفاقم . ويقسم التأثير الطفرى إلى قسمين رئيسيين للضرر : الأول يمثل الأضرار الصغيرة أو الجينية Micro lesions ، والثانى يمثل الأضرار الكبيرة المرئية أو السيتولوجية Macro lesions . والأضرار الجينية تعنى التغير فى محتوى الجين من النيوكليوتيدات ، وهى تشمل طفرات الاستبدال (إحلال نيوكليوتيدة محل أخرى) وهذه قد تكون كمية أو نوعية ، بينما تعنى الأضرار السيتولوجية التغيرات فى تركيب الكروموسومات .

ولقد قام العالم اليابانى الكبير Takashi Suginura بمعهد السرطان القومى ــ طوكيو ــ اليابان بسرد تاريخى عن تطور حالات السرطان الناجمة عن الكيميائيات فى المحاضرة التى ألقاها فى المؤتمر الدولى الرابع للتوكسيكولوجى الذى عقد بمدينة طوكيو باليابان عام ١٩٨٦ . ولقد أشار إلى نجاح بعض العلماء اليابانيين عام ١٩١٥ فى إحداث سرطان الأذن فى الأرانب عن طريق دهان الأذن بقطران الفحم ، وكانت هذه أول مرة أمكن فيها إحداث السرطان تجريبيا ، وبعد ذلك أمكن عزل بعض الأيدروكربونات العطرية السرطانية من القطران فى بريطانيا . وفى عام ١٩٣٢ نجح العالمان يوشيدا وساساكى فى اليابان فى إحداث سرطان الكبد فى الفئران بتغذيتها على أرز مخلوط بمادة أوكسى أمينو آزوتولوين المذابة فى زيت الزيتون ، وتلى ذلك اكتشاف مادة ٤ ــ داى ميثيل أزوبنزين ذات المقدرة العالية على إحداث السرطان فى الكبد . وفى عام ١٩٥٧ وجد تاكاهارا ومعاونوه أن المادة الطفرية ٤ ــ نيتروكينولين ــ ١ ــ أوكسيد (4NQO) تحدث السرطان بدرجة خطيرة . وحدث نفس الشىء مع صبغات الآزو والأيدروكربونات العطرية ومركبات ن - نيتروزو دايميثيل أمين والأفلاتوكسين B_1 ، ولكن هذه المواد لابد أن يحدث لها تنشيط بواسطة سيتوكروم p450 حتى تحدث التأثير الطفرى ، ولذلك لا تعطى هذه المركبات نتائج إيجابية عندما يختبر فعلها الطفرى والسرطانى بواسطة البكتريا (سالمونيلا ــ ايشيرشيا) ، والتى لا تحتوى على هذا السيتوكروم . كما ثبت أن المركب (4NQO) يجب أن ينشط بعمليات التمثيل حتى يحدث التأثير الطفرى أو السرطانى ، وهذا يشير إلى أن المركب الأصلى قد لا يكون قادراً على إحداث هذه التأثيرات الخطيرة ، بينما أحد نواتج تمثيله تكون قادرة على إحداث السرطانات والطفرات . ولكن مسار التمثيل يختلف عن مسببات السرطان الأخرى . وعمليات إحداث السرطان معقدة للغاية ، وتشتمل على الأقل على خطوتين هما الابتداء Initiation وهذا يرتبط بالتأثير الطفرى المباشر للمادة الكيميائية ، ثم التطوير Promotion وهذه تشمل عدة خطوات نهايتها تمثل تغير الخلايا السرطانية إلى حالات خطيرة من الأورام . والمواد التى تسبب التطور فى حالة الخلية السرطانية يطلق عليها مادة مشجعة أو مطورة للورم مثل TPA (ترادیكانويل فوربول أسيتات) ، وهذه المادة

عير قادرة على إحداث السرطان فى الميكروبات ، أو فى الخلايا الحيوانية المزروعة ، ومن ثم تصنف كمادة سامة طفريا .

ويمكن القول بوجه عام إن المواد الطفرية والسرطانية لها تأثيرات جينية سامة على مختلف الأنسجة ، ويؤدى تراكم هذه التأثيرات الجينية إلى هرم الخلايا ، ومن ثم هرم الأفراد المصابة . ومن هذا المنطلق يمكن القول إن جميع المواد الكيميائية يجب أن تتعرض للاختبارات الخاصة بالتأثيرات الطفرية قبل التوصية باستخدامها . ولقد حدد الأستاذ الدكتور عصام النحاس بمعمل بيولوجيا الخلية بالمركز القومى للبحوث نوعية المواد التى لها أولويات خاصة لإجراء الاختبارات عليها (مبيدات أو غير مبيدات) فيما يلى :

١ ــ المواد التى لها تأثير مثبط على نخاع العظام .
٢ ــ المواد التى تؤثر على البويضات وعلى الحيوانات المنوية وتؤثر على الخصوبة .
٣ ــ المواد التى يشتبه أن يكون لها تأثيرات طفرية .
٤ ــ المواد التى تؤثر على الانقسامات المايتوزية .
٥ ــ المواد التى تؤدى إلى تشوهات الجنين .
٦ ــ المواد التى تؤدى إلى الإصابة بالسرطان .
٧ ــ المواد التى تؤثر على نمو الأعضاء وصلاحيتها .
٨ ــ المواد التى تستخدم لفترات طويلة وتتعرض لها العشائر المختلفة .

وبالنسبة لطرق الاختبارات المناسبة يجب أن يكون معلوماً أنه لا يوجد اختبار واحد قادر على إعطاء نتيجة كاملة عن التأثير الطفرى لذلك لابد من اختيار عدة اختبارات لكى تعطينا الفكرة المناسبة عن المادة المراد اختبار تأثيرها الطفرى . ومن الأحسن إجراء هذه الاختبارات على الحيوانات وهى أفضل من تلك التى تجرى على الدروسوفيلا والأسماك والطيور والنباتات . ومن الشائع استخدام الفئران البيضاء الصغيرة أو الكبيرة وخنازير غينيا . وتقسم الاختبارات إلى نوعين أساسيين هما :[1] اختبارات الاختلالات الكروموزومية[2] . الاختبارات الأولية التى تقيس الاختلالات فى الحمض النووى DNA .

وتعتبر النباتات الراقية من الأنظمة البيولوجية الهامة المستخدمة فى اكتشاف ودراسة التأثير الطفرى لمبيدات الآفات كملوثات للبيئة . وقد أجمع الباحثون على إمكانية استخدام النباتات لتحديد مقدرة المواد الكيميائية أو المبيدات على إحداث تغير وراثى ، سواء على مستوى الجين ، أم على مستوى الكروموسوم (جرانت ١٩٨٢) وتتميز النباتات بعدة مميزات فى هذا المجال منها :

١ ــ النباتات الراقية مميزة النواة ، أى تتشابه كروموسوماتها مورفولوجيا وتركيبيا مع كروموسومات الثدييات والإنسان .
٢ ــ يوجد تناظر بين التأثير الطفرى للمبيدات وغيرها من الكيميائيات على النباتات وغيرها من الكائنات الأخرى .
٣ ــ يتميز كثير من الأنواع النباتية بسهولة دراستها السيتولوجية .

٤ ــ بعض الأنواع النباتية لها دورة حياة قصيرة بالمقارنة بالثدييات .

٥ ــ سهولة إجراءات الاختبارات وقلة التكلفة وتوفير الوقت .

٦ ــ يمكن إجراء التجارب فى المعمل وفى الحقل .

ولقد افترضت الدكتورة ابتسام حسين بقسم الوراثة بكلية الزراعة ــ جامعة القاهرة مجموعة من الاختبارات تشمل ثلاثة أنظمة بيولوجية من مميزة النواة على النحو التالى :

(أ) اختبار التحول الجينى فى الانقسام الميتوزى فى الخميرة .

(ب) اختبار الطفرات المميتة المرتبطة بالجنس فى الدروسوفيلا .

(جـ) دراسة مشابهات الإنزيمات فى الدروسوفيلا باستخدام التفريد الكهربى .

(د) دراسة التغيرات فى التفريد الكهربى لبروتينات البذرة فى الفول .

وبالنسبة لعلاقة الطعام والعادات الغذائية بحدوث السرطانات فى الإنسان ثبت أن مكونات الطعام لها دخل كبير فى هذا الخصوص . فقد وجدت علاقة مؤكدة بين نسبة الدهن فى الطعام وسرطان الثدى . وتسبب مركبات الأيدروكربونات العطرية الناتجة عند شواء اللحم والسمك تأثيرات سرطانية . وأمكن إحداث سرطانات من تناول السردين المجفف فى الشمس ، وتم تحديد المركب المسئول عن هذا التأثير ، ونفس الشىء من البلوبيف . ومعظم المركبات السرطانية والطفرية عبارة عن أمينات حلقية غير متجانسة . كما وجد الباحثون مسببات طفرية فى القهوة والشاى والمشروبات الروحية والتوابل ، وبعضها يكون ذا نشاط مباشر ، والأخرى يستلزم مرورها بعمليات تمثيل وتحول حتى تظهر تأثيرها الطفرى . وليس معنى ذلك أن كل شاربى القهوة يصابون بأمراض سرطانية ، أو تحدث لهم تغيرات طفرية لأن الأثر النهائى يرتبط بالعديد من العوامل . ولقد ثبت أن البن الخالى من الكافيين والويسكى المقطر لا يسبب تأثيرات طفرية بينما البوظة المجهزة من الشعير ، خاصة إذا تم حرق الشعير قبل تجهيز البوظة أو البراندى ذات تأثيرات طفرية .

وفى نهاية هذه العجالة المختصرة يرى المؤلفان أن الوقت قد حان لإنشاء معمل علمى على مستوى عال من الناحيتين التجهيزية والعلمية يخدم كل الدول العربية يختص بدراسة التأثيرات الطفرية لكل المبيدات المستخدمة فعلاً فى مكافحة الآفات ، وتلك التى ما زالت فى مرحلة التجريب . ونقترح أن يطلق عليه « المعمل المركزى العربى للدراسات الطفرية والسرطانية للمبيدات » ويجب أن يكون لهذا المعمل علاقات وثيقة مع المعامل الأخرى داخل الوطن العربى والجامعات المختلفة . وهذا المعمل يمكن المسئولون عن برامج المكافحة من اتخاذ القرار الصحيح عند بدء تقييم المبيد ، وقبل تسجيل صلاحيته للتطبيق . ويشارك فى هذا العمل المتخصصون من وزارة الزراعة والصحة والبحث العلمى والبيئة والجامعات ومراكز البحوث المختلفة . وهناك بعض النقاط الهامة الواجب مراعاتها والعمل بها قبل التوصية بأى مبيد .

١ ــ الإلمام الكافى بالخواص الطبيعية والكيميائية والبيولوجية للمركب مجال الدراسة .

٢ ـــ معرفة جوانب السلوك البيئى للمركب وتفاعلاته المختلفة فى الأنظمة الحيوية وغير الحيوية .

٣ ـــ التأكد من الفاعلية البيولوجية وجميع نواحى السمية الحادة والأخطار البيئية وضرورة الحصول على بيانات الهيئات والمنظمات العالمية فى هذا الشأن .

٤ ـــ ينصح بإجراء اختبارات التأثير الفطرى قبل إجراء اختبارات السمية توفيراً للوقت والإمكانيات ، حيث إن الأخيرة تستغرق من ٣ ـــ ٥ سنوات .

٥ ـــ ضرورة توحيد الأختبارات الطفرية واستخدام سلالات قياسية فى جميع المعامل .

٦ ـــ ضرورة إجراء فحص خلوى روتينى على جميع العاملين فى مصانع المبيدات ورجال التطبيق ، ومن يتعرضون لهذه السموم بالطرق المباشرة أو العرضية .

٧ ـــ ضرورة تطوير نظم تسجيل المبيدات وتداولها وتخزينها ونقلها ، وكذلك تطوير وسائل التطبيق الميدانى لتقليل التلوث البيئى .

٨ ـــ العمل على ترشيد استخدام المبيدات وتطوير طرق ووسائل الكشف عن التأثيرات الطفرية والسرطانية لهذه السموم .

٩ ـــ ضرورة تبادل المعلومات مع جميع الجهات العلمية الموثوقة التى تعمل فى نفس الميدان ، والالتزام بميثاق دولى تحترمه جميع الدول .

الفصـــل الســـابــع

الإحتياطات الوقائية من خطر التسمم بالمبيدات

أولاً : بالنسبة للإنسان .
ثانياً : بالنسبة للحيوان .

الفصل السابع

الاحتياطات الوقائية من خطر التسمم بالمبيدات

تعتبر المبيدات المستعملة فى مكافحة الآفات شديدة السمية للإنسان والحيوان ؛ مما يوجب اتخاذ كافة الاحتياطات عند تداولها واستخدامها وتخزينها .

وقد أصدرت وزارة الزراعة المصرية مجموعة من الإرشادات الواجب مراعاتها عند استعمال المبيدات :

أولاً : بالنسبة للإنسان

الاحتياطات العامة والخاصة بالوقاية من خطر التسمم بالمبيدات

١ ــ يلاحظ أن المبيدات المستخدمة شديدة السمية ، لذلك يجب أن يكون عمال الرش أصحاء ، أجسامهم خالية من الجروح وخالية من الأمراض المزمنة ، ويفضل طوال القامة منهم .

٢ ــ يجب أن يلبس عامل الرش بدلة خاصة بالعمل من قماش متين ، ويتجنب العمل بدونها ، أو رفع أرجلها إلى أعلى الركبتين ، حتى لا تتعرض السيقان لمحلول الرش أثناء العمل .

٣ ــ يجب على العامل أن يلبس قفازاً وحذاء من الكاوتشوك أثناء استعمال محاليل الرش المركزة ، كما يتعين فتح عبوات المبيدات تدريجيا ، خاصة فى الأماكن الشديدة الحرارة ، وذلك بقصد عدم خروج غازات محبوسة من فتحة العبوة دفعة واحدة وبكميات كبيرة يتسبب عنها حالات تسمم حادة للعامل إذا اندفعت فى أنفه .

٤ ــ يجب عدم خلط وتقليب محاليل رش بواسطة اليد ، بل بواسطة قطعة من الخشب .

٥ ــ عند انسداد البشبورى بمواد الرش يجب فكه وتنظيفه ، ثم إعادة تركيبه أو تسليكه بواسطة سلك ، ويتجنب نفخه بواسطة الفم .

٦ ــ يجب تجنب الرش ضد الريح .

٧ ــ يجب وضع لافتات على المساحات المرشوشة لحظر دخول هذه المناطق وتناول ما بها من محاصيل أو خضروات أو فاكهة .

٨ ــ عند تلوث أى جزء من الجسم بالمحلول المركز يجب غسله جيداً بالماء والصابون .

٩ ــ يجب تجنب التدخين أثناء العمل والأيدى ملوثة بالكيميائيات .
١٠ ــ يجب تجنب تناول أى طعام أو شراب أثناء العمل ، ويجب قبل الشراب أو تناول الطعام غسل الأيدى والوجه جيداً بالماء والصابون لإزالة كل ما علق بها من مواد سامة أثناء العمل .
١١ ــ يجب تخزين المبيدات فى مخازن مستوفاة للشروط بعيدة عن المأكولات ومواد العلف ، وبعيدة عن أيدى الأطفال ، وعدم تخزينها فى المنازل . ولا يصح الدخول لمخازن المبيدات فور فتح بابها ، بل يتعين الانتظار دقائق قليلة لتهويتها ، كما يجب فتح المخازن بصفة دورية حتى لا يفسد جو المخزن إذا بقى مغلقاً مدة طويلة . ويلاحظ ان المبيدات السائلة قابلة للاشتعال السريع ، لذلك يجب اتخاذ كافة الاحتياطات اللازمة للوقاية .
١٢ ــ يجب أن ينظف العمال أنفسهم جيداً بالماء والصابون عقب الانتهاء من العمل اليومى ، مع تغيير ملابس العمل بملابس أخرى ، ويدخل فى هذه الملابس غطاء الرأس .
١٣ ــ يجب تجنب التغذية على النباتات النامية فى الحقول المعالجة بالكيميائيات ، مثل : الملوخية ، والبامية ، والرجلة وغيرها ، بل يجب إعدام هذه النباتات المأخوذة من حقول القطن المعالجة .
١٤ ــ يجب تجنب استعمال الحشائش النامية من حقول القطن المعالجة فى تغذية الحيوان .
١٥ ــ يجب تجنب إلقاء بقايا محاليل الرش المستعملة فى العلاج فى الترع أو قنوات الرى والمصارف ، حيث إنها تسمم الأسماك ، وفى هذا خطورة على الإنسان عند التغذية عليها . هذا .. علاوة على تسمم المياه التى تستعمل للشرب ، وفى هذا خطورة على صحة الإنسان والحيوان ، وللسبب السابق ذكره يجب أيضاً على عمال الرش تنظيف أيديهم وأرجلهم جيداً بالماء والصابون بعيداً عن قنوات الرى وقبل النزول فيها للاستحمام عقب الانتهاء من العمل .
١٦ ــ يجب عدم غسل الملابس الملوثة بمواد الرش فى قنوات الرى ، بل يجب غسلها عقب كل يوم فى وعاء بعيداً عن قنوات الرى وتركها لتجف لاستعمالها نظيفة فى اليوم التالى . ويجب أن تلقى مياه الغسيل على الطريق .
١٧ ــ فى حالة وجود بقايا من محلول الرش يتخلص منها بسكبها على أرض الطريق ، كما يجب غسل عبوات المبيدات الفارغة وعدم استعمالها فى غرض آخر خلاف تحضيرات المبيدات ، أو تخزينها بعد غسلها ، وذلك منعاً للتسمم .
١٨ ــ لابد من وجود شنطة إسعاف مع كل لجنة رش ، وتحتوى على الآتى :
(أ) كيلو جرام ملح طعام .
(ب) كوب من الألومنيوم .
(جـ) معلقة كبيرة .

١٩ ـ تخطر مديرية الصحة ومديرية الشئون البيطرية بالمبيدات التى سيجرى استخدامها ، وتواريخ الاستخدام لاتخاذ الإجراءات الواجبة للإسعافات فى حالة الضرورة .

ثانياً : بالنسبة للحيوان

١ ـ يجب تخزين المبيدات فى مخازن مستوفاة للشروط بعيداً عن مواد العلف .

٢ ـ استبعاد حيوانات المزرعة من الحقول عند القيام بعمليات الرش لوقايتها من أبخرة المبيدات ورذاذها .

٣ ـ حظر دخول المواشى إلى المناطق المرشوشة .

٤ - يجب تجنب التغذية على الحشائش المأخوذة من حقول مرشوشة .

٥ - عدم استعمال عبوات المبيدات فى الشراب ، حتى ولو تم غسلها .

٦ - يجب غسل عبوات المبيدات وملابس العمال الملوثة ، والتخلص من فائض محاليل الرش على الطريق بعيداً عن قنوات الرى والترع والمصارف .

٧ - تغذية الحيوانات على مواد علفية جافة ، والابتعاد عن المواد الخضراء .

٨ - عدم استعمال مصارف المياه القريبة المناطق المرشوشة .

الفصـــل الثامـــن

تمثيل مبيدات الآفات

أولاً : مقدمة .

ثانياً : أهم طرق تمثيل مبيدات الآفات .

الفصـــل الثامـــن

تمثيل مبيدات الآفات

أولاً : مقدمـــــة

تزايدت مجالات البحوث فى سبيل إيجاد وتطوير طرق بديلة عما هو موجود لمكافحة الآفات الضارة ، ومع هذا .. مازالت الكيميائيات تمثل الوسائل الأساسية كواقيات للنباتات والحيوانات من العديد من الآفات الضارة والتابعة لمفصليات الأرجل . وتشير الدلائل إلى استمرار هذا الوضع فى المستقبل .

ويتطلع العلماء إلى الاستخدام الفعال للمبيدات غير الثابتة والمتاحة ، بالإضافة إلى محاولات الحصول على مركبات جديدة ذات طرق تأثير مختلفة ، علاوة على تخصصها الكبير ضد بعض أنواع الآفات . وتحتاج بحوث الحصول على مركبات جديدة ، وكذلك إعادة تقييم كفاءة المركبات المستخدمة فعلًا إلى دراسات مكثفة لمعرفة السلوك الكامل والتأثيرات البيئية ، خاصة على الكائنات الحية لهذه المركبات .

ومن المطلوب إجراء التقييم تحت ظروف مقاربة لتلك التى سيستخدم فيها المبيد ، ومن ثم يمكن الحصول على معلومات قيمة من الدراسات التى تجرى فى البيئة المتحكم فى ظروفها فى مجال تمثيل أو تحول المركبات بواسطة الحشرات والنباتات والحيوانات الأخرى . ومن الأهمية بمكان الكشف عن جميع المركبات والنواتج التى تنتج من تمثيل المركب الأصلى ، وكذلك تعريفه وتقييم نشاطه البيولوجى . وأصبح هذا العمل أقل صعوبة فى الوقت الراهن ، نظرًا لتوفر الأجهزة المتقدمة ، والإمكانيات غير المحدودة فى مجال تحليل المبيدات . وتجب التفرقة بين التحولات غير البيولوجية ، والتى ترتبط بالظروف البيئية السائدة حول المركب ، مثل : الحرارة والضوء والرطوبة وغيرها ، وبين التحولات أو التمثيل الحيوى ، الذى يحدث داخل جسم الكائن الحى ، ويرتبط مدى ودرجة حدوثه بالنشاط الإنزيمى ، وهو ماسنحاول إلقاء الضوء على طبيعة هذه التحولات ، والتى تؤثر مباشرة بمدى حدوث التسمم ومظاهره الخارجية والداخلية . وليكن معلومًا من البداية أن عمليات

التمثيل إما أن تؤدى إلى فقد السمية أو إلى زيادتها . وكثير من المبيدات القليلة السمية نسبيًا تتحول داخل أجسام الحشرات وغيرها من الكائنات الحية إلى صور أو مركبات أخرى غالبًا ماتكون تأكسدية ذات سمية عالية ، كما فى حالة مركب الملاثيون الذى يمثل إلى الملاأوكسون . ومن هذا المفهوم يجب التنويه إلى أن الباحث فى مجال سمية المبيدات عليه ألا يركز مجهوده على تأثيرات المبيد الأصلى فى الأوساط مجال الدراسة ، ولكن بالضرورة عليه أن يتناول كذلك تأثيرات نواتج التمثيل ، والتى قد تكون أكثر خطورة من المركب الأصلى من جميع الوجوه .

ويجب أن يكون معلوماً مدى شدة الارتباط بين تمثيل المبيدات ، وطريقة إحداثها السام . وهذان المتناظران تلزم دارستهما بدقة لفهم ومحاولة تحسين الاختيارية والأمان لهذه الجزيئات السامة . ومن الثابت كذلك أن الكائن الحى يغير من المبيد ، وفى نفس الوقت يغير المبيد الكائن الحى . وفى الحقيقة أن معظم المبيدات عبارة عن مركبات أولية Propesticides . واكتشاف المبيدات الجديدة يتطلب ويشتمل على العديد من الاتجاهات البحثية ، مثل : البحوث فى مجال المركبات الطبيعية ، والاختبارات التفصيلية العشوائية بين المركبات ، وتحويرات فى التركيبات الخاصة بالسموم المعروفة ، وتغيرات فى طرق الاختبارات التفصيلية بحثًا عن تراكيب ذات نشاط وفاعلية ، والدراسات المقارنة عن الكيمياء الحيوية والفسيولوجية . وهناك اعتبارات تحدد مدى ملاءمة المبيد ، وهى المعايير الطبيعية الكيميائية ، وطريقة التأثير والتمثيل . وصفات المبيد التى تتحكم فى النفاذية والانتقال والتداخل مع السطح المستهدف تتوقف على المعايير الطبيعية الكيميائية ، أما الاستجابة البيولوجية ، فيمكن تقييمها من تقدير وظائف الصفات الخاصة بالجزىء من حيث النشاط الإلكترونى والتأثيرى ، والكره للماء وغيرها .

والبحوث فى مجال التفاعلات التنشيطية الحيوية ضرورية لفهم العلاقة بين التركيب والفاعلية للمبيد ، وكذلك طريقة التأثير والتوكسيكولوجى . والمبيدات الأولية التى بها مجاميع واقية ضد التحلل الحيوى بهدف تحسين :

(أ) الاختيارية الناجمة عن الاختلافات بين الأنواع ، خاصة فى مجال التوازن بين تفاعلات النشاط وفقد السمية .

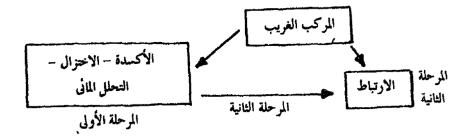
(ب) الانتقال لأعلى Uptake نتيجة لصفات التوزيع المعدلة .

(جـ) الثبات الناجم عن التفاعلات التمثيلية المغايرة ، وكذلك الضوئية الكيميائية .

ومعظم المبيدات تكتشف – وبتركيبات ملائمة – دون سابق معرفة عما إذا كانت الفاعلية البيولوجية ستحدث مباشرة ، أو نتيجة التنشيط . والمجاميع الإحلالية المسئولة عن التنشيط الحيوى يمكن إدخالها فى الجزىء لزيادة النشاط البيولوجى ، أو لتقليل الأضرار والسمية . ونواتج التمثيل المرتبطة تعطى احتمالات ممكنة للتفاعلات الوسطية .

ويجب أن تكون المبيدات على درجة كافية من الثبات والذوبان بما يلائم الصناعة والتخزين والمستحضر الفعال والاستخدام الأمثل . والمجاميع الواقية ضد الانهيار الحيوى تستخدم لتغيير ذوبان وصفات التوزيع الجزئى للمركب ، كما أن هذه المجاميع تساهم - إلى حد كبير - فى تحقيق السمية الاختيارية بين الأنواع .

والتحولات الكيميائية الحيوية للمواد الغريبة تسرع بواسطة العديد من التفاعلات الإنزيمية ، والتى تختلف باختلاف الأنواع .. كما فى الشكل (٨-١) :



شكل (٨ - ١) : التحولات الكيميائية الحيوية للمواد الغريبة .

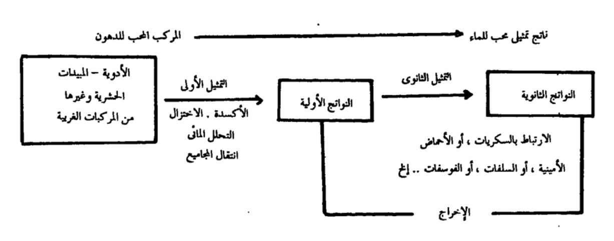
تتميز الحشرات بقدرتها على تمثيل المبيدات الحشرية العضوية المخلقة ، كما ترتبط مقاومة الحشرة لفعل المبيدات الحشرية بقدرتها السريعة على تمثيل المبيد الحشرى إلى مركب غير سام . ومن الصعب إيضاح إمكانية وجود نظام إنزيمى معقد قادر على تمثيل المركب داخل الكائن الحى . وقد تركزت معظم الدراسات فى هذا المجال على الحشرات . والسؤال المطروح الآن : هل للمبيد القدرة على تخليق بعض الإنزيمات داخل الكائن الحى ؟ ومامدى تأثير العوامل الوراثية فى إظهار هذا التأثير ؟ وهل تحتوى الحشرة نفسها على نظام إنزيمى قادر على تمثيل المركب ؟ . ولعل السؤال الأخير أكثر قبولًا من الوجهة العلمية .

أظهرت الدراسات قدرة الحشرات وغيرها من الكائنات الحية فى إظهار مجموعة من النظم الميكانيكية التى تسمح لها بالحياة بعد تعرضها لعدد كبير من المواد الضارة ، سواء أكانت من أصل حيوى Biotic ، أم غير حيوى Abiotic . ويعتبر النظام الواق البيوكيميائى Biochemical defense system من أهم هذه النظم ، ويعطى للحشرة القدرة على تحدى الإنسان عند إنتاجه للمبيدات العضوية المخلقة الحديثة . ويمكن اعتبار أن نمو وإظهار صفة المقاومة فى الحشرة من خلال قدرة الإنزيمات السريعة فى إبطال مفعول السم هى ترجمة لعملية الانتخاب الطبيعى Natural Selection Process .

ومعظم الكيميائيات التى تتعرض لها الكائنات الحية عبارة عن مركبات محبة للدهون Lipophilic وتتميز هذه المركبات بقدرتها على النفاذ خلال الحاجز الخارجى الواق للكائن الحى ، ثم توزع نفسها

بعد ذلك فى الأنسجة . وتميل المواد القابلة للذوبان فى الدهون Fat-Soluble materials إلى التراكم والتجمع فى الأنسجة . ونظرًا لخصائص هذه المواد الطبيعية والكيميائية ، فلايمكن إزالتها من الجسم فى الوسط المائى أو القطبى ، وهو وسط الإخراج Excretion دائمًا . وللتخلص من هذه المشكلة تقوم الكائنات الحية بعملية ، الغرض منها تحويل هذه المركبات الغريبة المحبة للدهون إلى مركبات أكثر قطبية أو مواد محبة للماء Hydrophilic materials ، والتى يمكن التخلص منها خلال نظم الإخراج العادية . وتحدث هذه العملية على مرحلتين أساسيتين يطلق عليهما : مرحلة التمثيل الأولى Primary metabolism ، ومرحلة التمثيل الثانوى Secondary me:. . وتتم فى مرحلة التمثيل الأولى عمليات الأكسدة Oxidation ، أو الاختزال Reduction ، أو التحلل الحيوى المائى Hydrolytic biotransformation ، وفيه تضاف المجموعة القطبية إلى جزىء المركب . وفى بعض الحالات يتم إخراج نواتج التمثيل الأولى مباشرة ، وفى الغالب يتم ذلك بعد مرحلة التمثيل الثانوى ، حيث يتكون مركب قابل للذوبان فى الماء مرتبطًا مع بعض المواد الداخلية Endogenous materials ، مثل : الجلوكوز Glucose ، وحمض الجليكورنيك Glucuronic acid ، والكبريتات Sulfate ، والفوسفات phosphate ، والأحماض الأمينية Amino acids . وفى النهاية تتحول المركبات القابلة للذوبان فى الدهون إلى مركبات محبة للماء يتم التخلص منها بالإخراج بعد أن تمثل . وترتبط هذه العملية بنقص النشاط الحيوى ضد الحشرات المستهدفة ، وكذلك بنقص سمية المركب فيما يطلق عليه عملية فقد السمية Detoxication ، حيث يمكن التخلص من المادة السامة داخل الأنسجة .

ويوضح الشكل (٨ــ٢) مسارات تمثيل المركبات الغريبة والمحبة للدهون Lipophilic :



شكل (٨ – ٢) : مسارات تمثيل المركبات المحبة للدهون .

ثانيا : أهم طرق تمثيل مبيدات الآفات

ويمكن استعراض أهم طرق ومسارات تمثيل مبيدات الآفات بالمركبات الأكثر شيوعًا فيمايلى :

١ - تفاعلات الأكسدة Oxidation

أ - فقد مجاميع الألكيل المتصلة بذرة النيتروجين فى المركبات النيتروجينية N-dealkylation

ر ــ ن (ك٢ يد٥)٢ ← النباتات ← ر ــ ن (يد)(ك٢ يد٥) + يدك(=أ) ــ ك يد٣

فوسفاميدون — ديس إيثيل فوسفاميدون — أسيتالدهيد

ب - فقد مجاميع الألكيل المتصلة بذرة الأكسجين فى المركبات الفوسفورية O-dealkylation

أ٢ ن ــ ⬡ ــ أ ــ فو(=كب)(أ ك يد٣)(أ ك يد٣) ← أ٢ ن ــ ⬡ ــ أ ــ فو(=كب)(أ يد)(أ ك يد٣) + يد٢ ك أ فورمالدهيد

ميثيل باراثيون — ديس ميثيل باراثيون

(جـ) تكوين الإيبوكسيدات Epoxidation

(ر)(يد) ك = ك (ر)(يد) ← (يد)(يد) ك ــ أ ــ ك (ر)(يد)

ألدرين — ديلدرين

د – فقد الكبريت Desulfuration

كب
||
ر
س – فو
ر

أ
||
ر
س – فو
ر

على المركبات الفوسفورية العضوية المحتوية على الكبريت فوق الرابطة الزوجية

مشتقات أكسجينية

هـ – أيدروكسلة الحلقة العطرية Hydroxylation of ring

كارباريل

٤ – هيدروكسيل – ١ – نافثيل – ن – ميثايل كاربامات

و – أيدروكسلة السلسلة الجانبية Hydroxylation of side chain

كارباريل

١ - افثيل – ن – هيدروكسيل يثيل كاربامات

ز – أكسدة ذرة النيتروجين N-oxidation

ك يد٣ / أ / يد / || / | / يد ك – أ – ك – ن / \ / ك يد٣ → ك يد٣ / أ يد / أ / | / || / يد ك – أ – ك – ن / \ / ك يد٣

IPC → هيدروكسى IPC

ح – تكوين السلفوكسيدات Sulfoxidation

ر – كب – ر' → ر – كب – ر' (= أ) → ر – كب كب (= أ، = أ)

ديزينون → ديزينون سلفوكسيد → ديزينون سلفون

الأهمية

تعتبر الأكسدة بإنزيمات Mixed Function Oxidases (MFO) من أهم أنواع التفاعلات التى تلعب دورًا فى التمثيل الأولى للمبيدات الحشرية وغيرها من المركبات الغريبة ، حيث تقوم هذه الإنزيمات فى معظم الأحيان بدور أساسى فى تحديد النشاط البيولوجى أو السام للمركب الغريب . وبناء على ذلك .. فإن الحيوانات التى تحتوى على معدلات عالية من هذه الإنزيمات تظهر درجات كبيرة من التحمل ضد كثير من المركبات . وتقوم هذه الإنزيمات بدور هام فى مقاومة الحشرات لفعل المبيدات .

وقد أجريت الدراسات القديمة لهذه الإنزيمات على الثدييات ، ووجد أنها توجد أساسًا فى الكبد ، و حد ما فى الأنسجة الأخرى ، مثل : الرئة ، والكلية ، والأمعاء ، والجلد . وهناك دراسات حديثة مقارنة تثبت وجود هذه الإنزيمات فى عدد كبير من الكائنات الحية . وقد وصفت إنزيمات Oxidases فى المملكة الحيوانية فى معظم الفقاريات (الطيور – الثدييات – الأسماك – الزواحف – البرمائيات) كما وجد أن هذا الإنزيم فى اللافقاريات له نفس الصفات الأساسية الموجودة فى كبد الفقاريات . كما لوحظ وجوده فى أنسجة بعض مفصليات الأرجل (الحشرات) ، والديدان ، والقشريات المائية ، والأرضية ، والقواقع الأرضية ، والمائية . أى أن توزيع إنزيمات (MFO) لاتقتصر على حيوانات معينة فى المملكة الحيوانية . وأكثر من هذا وجدت هذه الإنزيمات فى أنسجة النباتات الراقية ، والخميرة ، والفطر ، والبكتيريا الهوائية . وبذا يمكن القول إن هذه الإنزيمات تنتشر فى المملكة النباتية والحيوانية . ويوحى هذا الانتشار بقدرة الإنزيم على القيام بوظيفة عامة لها أهمية كبرى فى عدد كبير من الكائنات الحية . وتهتم هذه الدراسة بمناقشة أهم خصائص إنزيمات (MFO) ودورها الهام فى تمثيل المبيدات الحشرية ، وبالتالى مقاومة الحشرة لفعلها .

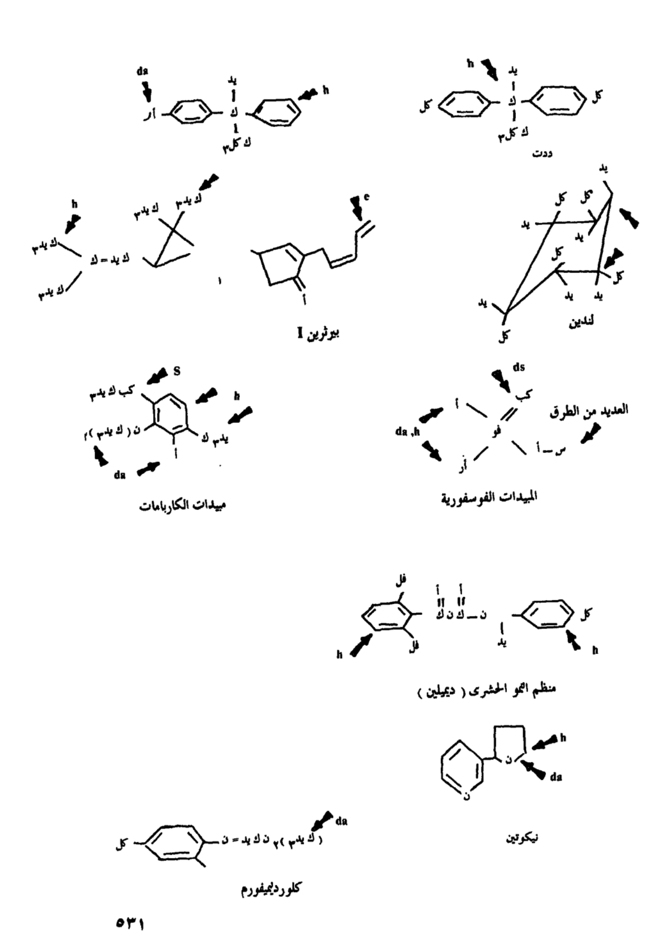
لوحظ فى جميع أنواع الفقاريات واللافقاريات أن إنزيم MFO المسئولة عن تمثيل المركبات الغريبة دائمًا ما تكون مصحوبة بالمكون الميكروسومى Microsomal Fraction للنسيج المتجانس ، والتى تنشأ من الشبكة الإندوبلازمية للخلية Endoplasmic reticulum . وتظهر هذه الإنزيمات درجة عالية من عدم التخصص ، وميل للمركبات القابلة للذوبان فى الدهون ، والتى تمثل من خلال تفاعلات تشمل مجاميع وظيفية عديدة . ومن هذه التفاعلات :

أ – الهيدروكسلة : للمركبات العطرية والحلقية والأليفاتية
ب – فقد الألكيل للإيثيرات ومشتقات الأمين .
جـ – الأكسدة للثيوإيثيرات إلى سلفوكسيد وسلفون
د – الأيبوكسدة للمركبات العطرية والأوليفينية ذات الروابط الزوجية
هـ – فقد الكبريت

وفيما يلى بعض الرسوم التوضيحية التى تبين أماكن مهاجمة المبيدات بواسطة هذه الإنزيمات ، مما يؤدى إلى تكوين نواتج تمثيل متباينة فى التأثير البيولوجى والسلوك العام :

وللخروج باستثناء من الحصر السابق ، فإن هيدروكسلة مركب الداى فلوروبنزيزون ، وفقد مجموعة الميثيل Demethy lation لمركب كلور ديميفورم تعطى أمثلة أخرى توضح دور وأهمية الأكسدة Mixed Function Oxidation فى تمثيل عديد من أنواع الكيميائيات المستخدمة فى مكافحة الحشرات .

وحيث إن إنزيمات MFO من أهم الإنزيمات التى تلعب دورًا كبيرًا فى تمثيل المبيدات ، فإنه من الضرورى معرفة تقنيات أو ميكانيكية عملها . ولقد أوضحت الدراسات خارج جسم الحشرة In



ددت
لندين
بيرثرين I
العديد من الطرق
المبيدات الفوسفورية
مبيدات الكاربامات
منظم النمو الحشرى (ديميلين)
نيكوتين
كلورديميفورم

vitro حاجة الإنزيمات إلى الوسيط NADPH والأكسجين لإتمام التفاعل الذى يمكن توضيحه فى المعادلة التالية :

$$HO + O_2 + NADPH + H^+ \longrightarrow ROH + H_20 + NADP^+$$

وقد أمكن إثبات دور هذه الإنزيمات فى مقاومة الحشرات لفعل المبيدات عن طريق عدد من الأدلة القاطعة ، بعضها داخلى In vivo ، والذى تمثل فى الدور الذى تقوم به المنشطات ، مثل : البيرونيل بيوتكسيد ، والميثيلين ديوكسى فينيل (السيسامكس) ، والتى أمكن بواسطتها إيقاف عملية تكوين إيبوكسيد الألدرين ، ولكنها نشطت مركبات الفوسفوروثيونات داخل جسم الحشرة ، كما أنها تثبط أكسدة الكاربامات خارج جسم الثدييات فى مستحضرات الكبد . ومن الأدلة الخارجية In vitro تلك التى اعتمدت على التقييم الحيوى لإنزيمات MFO المستخلصة من أنسجة الحشرات ، وتم دائمًا بالقياس المباشر للتمثيل التأكسدى للمبيدات الحشرية ، أو بتقدير مستوى المكونات الهامة لإنزيمات MFO ، مثل السيتوكروم P-450 ، فقد لوحظ أن مستحضرات الإنزيم المستخلصة من سلالات حشرية مقاومة للد. د. ت تظهر مستويات من النشاط الإنزيمى التأكسدى أكثر مما تحدثه السلالات الحساسة .

ولإنزيمات MFO خصائص مميزة تتيح له القدرة على التكيف ، حتى تقوم بدورها الواقى ، وانعكاس ذلك على مكافحة الحشرات باستخدام المبيدات . ومن أهم هذه الخصائص :

١ – عدم تخصص النظام لوسيط كيميائى معين Substrare nonspecificity ، حيث يمكن لنظام MFO القدرة على العمل على تمثيل عدد كبير من المركبات الغريبة القابلة للذوبان فى الدهون . ومن المؤسف أن ذلك يعنى أن الحشرات لابد أن تكون سلالات مقاومة لفعل المبيدات المستعملة فعلًا ، وتلك التى ستستعمل فى المستقبل .

٢ – توجد الـ MFO فى أماكن ومواضع استراتيجية داخل الجسم ، خاصة فى المداخل . ففى الثدييات توجد فى الرئة ، والجلد ، والقناة الهضمية . ويعتبر الكبد أهم مكان لعملية الأكسدة فى الثدييات ، ويظهر نفس التواجد فى الأسماك (الكبد – الكلية والخياشيم) وفى الحشرات تتواجد دائمًا فى الأمعاء والأجسام الدهنية (وأحيانًا أنابيب ملبيجى) ، وهى تمثل خط الدفاع الأول ضد دخول المركبات الغريبة إلى الجسم مع الغذاء ، ومن خلال نفاذيتها للجلد ، ولذلك يمكن القول إن هذه الإنزيمات تتواجد فى الأماكن التى تتعاظم فيها قدرتها الوظيفية .

٣ – والخاصية الثالثة فى هذه الإنزيمات هى مقدرتها على الاستجابة السريعة ، وتحدث لها إثارة من جراء التعرض لأية ضغوط بيئية (العوامل الكيميائية) . ويطلق على هذه الظاهرة Inducibility ، وقد ترتبط القدرة على إحداث الإثارة بالجينات المسئولة عن النشاط العالى

لإنزيمات التأكسد . وإذا حدثت الإثارة بنفس المدى فى كل من السلالات ذات النشاط الإنزيمى العالى أو المنخفض نجد أن الزيادة النهائية فى الأخيرة تعطى للحشرات مستوى أعلى من الحماية .

عند أخذ مكافحة الحشرة فى الاعتبار تجب ملاحظة وجود الكثير من المذيبات المستخدمة فى مستحضرات المبيدات فى حالة نشطة (غير خاملة) ، أى أنها عبارة عن مركبات تثير تكوين نظام الأكسدة الإنزيمى Oxidase-inducing agents . وبالنظر إلى سرعة الإثارة الممكن حدوثها ، فليس من المستغرب أن يسبب المذيب بعض الاختلافات فى كفاءة المبيد الإبادية مع استخدام مجموعة مختلفة من المستحضرات ، وبذا قد تساعد بعض مستحضرات المبيدات فى استمرار حياة الحشرة بعد المعاملة .

وكما هو فى الثدييات ، فإن استثارة نظام الأكسدة الإنزيمى بمركبات مختلفة لايسبب زيادة متزامنة فى جميع أنواع Cytochrome P-450 ، ولكنه يسبب زيادة فى أنواع متخصصة منها . وقد يعطى هذا تفسيرًا جزئيًّا عن الاختلافات النوعية الملاحظة فى نشاط إنزيم الأيبوكسيديز ، ن ديميثيليز (خارج جسم الحشرة) فى أنسجة أمعاء يرقات Southern armyworm المغذاة على المجموع الخضرى لأنواع نباتية مختلفة . وتعطى هذه النتائج دلالة على أن تغذية الحشرات على عوائل نباتية مختلفة قد تؤدى إلى اختلاف تحملها للمبيدات الحشرية .

٤ ــ والخاصية الرابعة للـ MFO تتمثل فى تزامن تخليقه وتواجده مع تطور الحشرة ، حيث يتم تخليق الإنزيم وتواجده فى خلال الفترة التى يحتاجها الكائن . ويلاحظ فى الحشرات أن نشاط MFO يتم فقط فى مراحل التطور التى تتغذى فيها الحشرة ، ويتضح ذلك فى رتبة حرشفية الأجنحة ، مثل يرقات Southern army worm ، حيث يختفى نشاط MFO تمامًا بعد ساعات قليلة من التغذية والاستعداد للتعذر . كما ظهر أخيرًا غياب النشاط الإنزيمى MFO خلال انسلاخ اليرقة والحورية فى كثير من أنواع الحشرات ، وكذا غياب النشاط فى طور العذراء وبعض الحشرات الكاملة التى لاتتغذى . وفى جميع الحالات يتزامن وجود الإنزيمات فى الأنسجة مع فترة التعريض العظمى للمركب الغريب .

وتتجه معظم برامج مكافحة الآفات ناحية الأطوار الحشرية المسئولة عن إحداث أكبر الأضرار للنبات (يرقات حرشفية الأجنحة) . ولسوء الحظ ، فإن هذه الأطوار أكثر تحملًا للمبيدات الحشرية ، حيث تعد نفسها لإظهار المقاومة من خلال انتخاب إنزيمات التأكسد العالية النشاط . وربما توجه مجهودات أكثر للتوصل إلى طرق لمكافحة الآفات تتجه إلى الأطوار غير المغذاة ، والتى تكون فيها الحشرة أكثر ضعفًا تجاه التأثير القاتل للمبيد .

والآن تجدر الإشارة إلى أهم الإجراءات أو السبل التى يمكن البحث عنها للتخلص من أو تقليل دور الـ MFO فى تطوير حدوث ظاهرة المقاومة فى الحشرات ، والتى ترتبط بزيادة النشاط الإنزيمى لتكسير المركب .

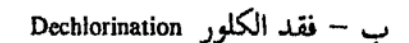
ويعتبر استحداث أنواع جديدة من المبيدات الحشرية وغير الحساسة لمهاجمة هذا النظام الإنزيمى من أهم الاتجاهات المطلوبة ، ولو أن هذا المطلب صعب التحقيق ، ومع ذلك توجد بعض المركبات التى تقاوم نظام التمثيل التأكسدى ، مثل مشتقات Per Fluoro . وإذا نجحنا فى تخليق مبيدات حشرية من هذه المركبات فسوف نواجه بمشاكل بيئية صعبة ، حيث تتميز هذه المركبات بالإضافة إلى مقاومتها لـ MFO– بأنها تقاوم التحلل التأكسدى فى الإنسان وغيره من الحيوانات الراقية . ولذا يجب التوصل إلى مجاميع جديدة من المركبات تُنشط ولاتتحلل بفعل MFO ، ويطلق على هذه المركبات Negatively correlated insecticides ، أو المبيدات الحشرية المرتبطة سلبيًّا ، وهى تصلح لكثير من سلالات الحشرات المقاومة كنتيجة لزيادة نشاط MFO ، ولو أن ضررها على الإنسان وغيره من الأنواع غير المستهدفة يمثل مشكلة خطيرة .

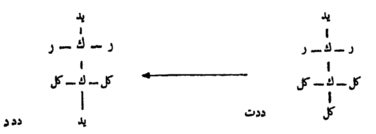
ويعرف الآن كثير من أنواع المركبات التى تثبط MFO(خارج جسم الحشرات) ، وبالتالى فهى تصلح كمنشطات لكثير من المبيدات الحشرية داخل جسم الحشرة ، سواء أكانت سلالة حساسة أم مقاومة ، وعمومًا .. فإن استخدام مستحضرات المبيدات والمنشطات تعتبر الوسيلة المتاحة حاليًا كإجراء مضاد لمقاومة الحشرات . وأيضًا من المعروف أن نمو وإظهار المقاومة ضد مركبات الكاربامات ينخفض تمامًا ، وغالبًا ماينتهى إذا تم انتخاب الحشرة بمخلوط من مبيد الكاربامات والمنشط . وقد وجد Moorefield عام ١٩٦٠ أن الذباب المنزلى المنتخب بمخلوط الكارباريل مع البيرونيل بيوتكسيد يزداد مستوى مقاومته خمس مرات بعد ٥٠ جيلًا من الانتخاب بهذا المخلوط ، كما وجد Georghiou عام ١٩٦٢ نفس التأثير عند انتخاب الذباب المنزلى بمخلوط m-isopropyl phenyl N-methyl carbamate مع البيرونيل بيوتكسيد . ويبدو أن مركبات الكاربامات يتم تمثيلها غالبًا بفعل MFO . وفى حالة المبيدات الحشرية الأخرى التى يتم تمثيلها بواسائل أخرى ، فإن الانتخاب بمخلوط من المبيد الحشرى والمنشط يعمل على تثبيط وسيلة تمثيلية واحدة ، وبالتالى فإنها قد تنتخب للمقاومة بوسيلة أخرى ، مما يساعد فى سرعة إظهار المقاومة للمخلوط .

٢ – تفاعلات الاختزال Reduction

أ – اختزال مجموعة النيترو Reduction of nitro group

أ٢ ن —⟨ ⟩— ر ——الخميرة——← يد يد > ن —⟨ ⟩— ر أمينوباراثيون



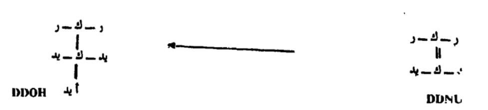


جـ – اختزال الرابطة الزوجية Reduction of a double bond



وهناك القليل من التقارير الخاصة بدور تفاعلات الاختزال فى تمثيل المبيدات فى النباتات والحيوانات . ولقد ثبتت أهمية الاختزال الداخلى للباراثيون والباراأوكسون وتحويلهما إلى مشتقات الأمينو المناظرة ، وبذلك تفقد سميتها فى الحيوانات المجترة ، بينما لم تكن ذات أهمية فى الحيوانات الأخرى . وعند إعطاء الأبقار جرعة معينة من الباراثيون تم إخراج من ١٥ – ٣٠٪ على صورة أمينوباراثيون ، ١٪ أمينوباراأوكسون ، بينما فى الفئران تم إخراج أقل من ١٪ على صورة أمينوباراثيون . ومن الثابت أن سمية مشتقات الأمينو أقل بكثير من المركبات الأصلية . أما الدراسات الخارجية In vitro عن اختزال الباراثيون والباراأوكسون والـ EPN فى أنسجة مختلف الفقاريات ، فقد أوضحت تجانس توزيع النشاط الاختزالى فى الميتوكوندريا والميكروسوم والمكونات الذائبة ، كما أن النظام الإنزيمى يحتاج للوسيط NADPH ، بينما يكون النشاط الاختزالى عاليًا فى الكبد والكلية ، ولو أنه يحدث كذلك فى الأنسجة الأخرى .

٣ – هدرجة الرابطة الزوجية Hydration of a double bond



٤ – تفاعلات التحلل المائى

أ – التحلل المائى لإستر الفوسفات Hydrolysis of phosphate ester

ر َ – (كب) – أ – فو (أ، ر، ر) ← يد أ – فو (أ، ر، ر) + أ (كب) ر َ

معظم استرات المبيدات الفوسفورية ← حمض + كحول

ب – انقسام الأميد Cleavage of amide

ديفوات: ر – ك (أ) – ن (يد، ك يد ٣) ← ر – ك (أ) – أيد + ن – يد (ك يد ٣) ميثيل أمين

جـ – انقسام الثيوإستر Cleavage of thioester

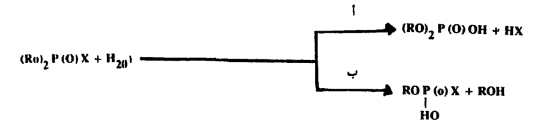
ن (ك يد ٢ ٥، ك يد ٤ ٩) – ك (أ) – كب – ك يد ٢ – ك يد ٢ – ك يد ٣ ← يد كب – ك يد ٢ – ك يد ٢ – ك يد ٣

بروبيل ميركابتيد

د – فقد الأمين Deamination

ريولين: ن (يد، يد ٣ ك) – فو (أ) – أ – ك يد ٣، أ – حلقة بنزين (كل) – ٣ يد ك – ك – ك يد ٣، ك يد ٣ ← (الدواجن) دای امینو مثیل ريولين: يد أ – فو (أ) – أ – ك يد ٣، أ – حلقة بنزين (كل) – ٣ يد ك – ك – ك يد ٣، ك يد ٣

يتم التحلل المائى للمبيدات الفوسفورية العضوية فى وسط إنزيمى مسئول عن فصل إستر الفوسفور phosphorus ester ، أو الرابطة الأنهيدريدية Anhydride bond . وقد استخدمت مجموعة من الأسماء لتعريف ووصف هذه الإنزيمات التى تساعد فى هذه التفاعلات ، مثل : DEP-ase ، و Paraoxonase ، و A-esterase ، و phosphoryl phosphatase phosphatase ، و Aryl esterase ... إلخ . وسوف يستخدم فى هذا العرض الاصطلاح العام ، وهو : phosphorotriester hydrolase . ويؤدى التحلل المائى للمركبات الفوسفورية العضوية إلى تكوين ممثلات تحتوى على فوسفور ، والتى تتأين فى درجة حموضة متعادلة ، وغالبًا ماتكون ضعيفة كمثبطات لإنزيم الكولين إستريز cholin esterase inhibitors ، ونتيجة التحلل المائى النهائية هى فقد سمية المركب الأصلى . وقد يهاجم إنزيم فوسفور تراى إستر هيدروليز الجزىء السليم من المبيد الفوسفورى العضوى فى مكانين ، كما هو موضح بالشكل التخطيطى :



ويؤدى التفاعل (أ) إلى تكوين Dialkyl phosphoric acid ، HX

ويؤدى التفاعل (ب) إلى تكوين Desalkyl derivative وكحول.

وكلا التفاعلين يؤديان إلى فقد سمية المبيد الفوسفورى العضوى .

اقترح العالمان Van Asperen & Oppenoorth عام (١٩٥٩) وجود علاقة بين نشاط إنزيم Hydrolase (phosphatase) ومقاومة الحشرات للمبيدات الفوسفورية العضوية كنتيجة لانخفاض مستوى إنزيمات Aliesterase (Carboxy esterase) التى وجدت فى سلالات كثيرة مقاومة فى الذباب المنزلى . وقد أدى هذا الاعتقاد إلى ظهور نظرية الأليستريز الطفرى Mutant aliesterase ، والتى تقترح أن زيادة نشاط إنزيم الفوسفاتيز فى الحشرات المقاومة لفعل المبيدات الفوسفورية العضوية هى نتيجة لتكوين طفرى Mutant Form لإنزيم الأليستريز الموجود طبيعيًا فى السلالة الحساسة ، والمسئول عن تحلل المبيد وإظهار المقاومة . ويعتمد تفسير هذه النظرية على إجراء القياسات غير المباشرة لتحلل المشابهات التى تحتوى على الأكسجين ، والتى تؤدى إلى النقص فى نشاط مضاد إنزيم الكولين إستريز Anti cholin esterase . ولايمكن عن طريق القياس المباشر للممثلات metabolites معرفة طبيعة نظم فقد السمية ، طالما أن هناك إمكانية لتقوية النواتج الممثلة بعدد من النظم الإنزيمية . وحتى يمكن تمييز نظام إنزيمى عن الآخر ، فإنه من الضرورى اختبار منطقة تواجد الإنزيم واحتياجاته من المواد المساعدة حتى يقوم بعمله ، كما يلزم تحليل وتعريف جميع الممثلات الناتجة من مركب معين .

أوضح Lewis & Sawicki عام (١٩٧١) أن الميكروسومات الموجودة فى السلالات الحساسة والمقاومة للذباب المنزلى تنتج Diethyl phosphoric acid من كل من الديازأوكسون ، والبارا أوكسون ، وذلك فى غياب NADPH والأكسجين . كما لوحظ اختلاف فى نشاط الإنزيم Hydrolase ، مما يرجح أن هذا الإنزيم هو المسئول عن ميكانيكية المقاومة .

أشار Nolan & O'Brien عام (١٩٧٠) إلى أن مركب ٤ – إيثوكسى بارا أوكسون يمثل داخل جسم الذباب المنزلى المقاوم والحساس إلى كحول إيثانول وبعض المشتقات ، ولايمثل إلى الأسيتالدهيد أو Ethyl S-gluta thione . ويرجح ذلك أن التفاعل من نوع التحلل المائى (نوع ب) ، بينما كان معدل تكوين Diethyl phosphoric acid عاليًا فى كل من السلالة الحساسة والمقاومة ، إلا أن تكوين H-ethanol كان عاليًا فى السلالة الحساسة . وبناء على هذه النتيجة يتضح أن التحلل المائى لمجاميع الألكوكسى فى مبيدات phosphorotriester لايكون نظامًا ميكانيكيًا مقاومًا هاما .

٥ – تفاعلات فقد هاليد الأيدروجين Dehydrohalogenation

د.د.ت ⟶ د.د.إى

٦ – تكوين المشابهات Isomerization

باراثيون ⟶

٧ – تفاعلات الارتباط والتخليق Conjugation and Syn thesis.

أ – مع حامض الجلوكورونيك Glucuronic acid

٥,٢ داى كلوروفينيل + حامض الجلوكورونيك ⟶

ومن الثابت أن حامض الجلوكورونيك يمكنه الاتحاد مع الأحماض الأمينية ومجاميع - كب يد ، وبذلك يمكن للمجاميع المرتبطة أن تأخذ الصور التالية :

يد
|
ـ ك ـ أ ـ ر (مع أ = ك)　　ـ ن ـ ر　　ـ كب ـ ر

ب - مع السيستين Cystine

ك ن + سيستين ←

ك أأ يد
|
ك يد　ك يد٢
|　|
ن يد٢　كب
ك ن

ك يد٢ ـ كب
|
ك يد ـ ن يد٢
|
ك أأ يد

إيمينو ـ أوثيازوسيدين ـ ٤ ـ كربوكسيليك آسيد

جـ - مع الثيوسلفات Thiosulfate

ك ن ـ + ص٢ كب٢ أ٣⁼ ــــــــ ك ن كب⁻

سيانيد　　ثيوسيانات (كما فى البيرثرويدات)

د - مع السلفات Sulfate

ر ـ أيد + كب أ٤⁼ ←ــــــ ر ـ أ ـ كب ـ أ′ (كب = أ ، كب = أ)

هـ – مع الخلات Acetate

$$\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{CH}_3)(\text{NO}_2)\text{–NH}_2 \xrightarrow[\text{مرافق إنزيمى أ}]{\text{أستايل}} \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{CH}_3)(\text{NO}_2)\text{–NH–CO–CH}_3$$

أمكن التوصل حديثًا إلى أن التمثيل بفعل إنزيمات Glutathione S-transferase هو نظام بيوكيميائى خاص بمقاومة المبيدات الفوسفورية العضوية. وأشار Lewis عام ١٩٦٩ إلى أن سلالات الذباب المنزلى المقاوم للديازينون، والمعروفة باحتوائها على الجين (a) الخاص بانخفاض مستوى نشاط Aliesterase تحتوى أيضًا على مستوى عال من إنزيم Glutathione الذى يعمل على تمثيل الديازينون والدايازوكسون. وتظهر الممثلات فى صورة: Desethyl diazinon، و Diethyl diazoxon على الترتيب. وقد أكد Lewis & Sawicki عام (١٩٧١) أن بعض سلالات الذباب المنزلى المقاوم، والتى تحتوى على مستوى منخفض من الاليستريز، ومستوى مرتفع من الفوسفاتيز، والمرتبطة بكروموسوم (II) تحتوى أيضًا على مستوى عال من نشاط Glutathione S-transferase. وتكون الإنزيمات الذائبة كل من desethyl diazinon، كما تكون diethyl phosphoro thioic acid من مركب الديازينون، وذلك فى وجود (GSH). وقد وجد Tang وآخرون عام (١٩٧١) أن الديازينون يتحلل بشكل أسرع بواسطة المستحضر الذائب من سلالة الذباب المنزلى Rutgers المتعددة المقاومة Multi resistant، وذلك بالمقارنة بسلالة الذباب المنزلى CSMA، و desethyl diazinon. وجد Dauter man عام (١٩٧١) أن مركب diethyl phosphorothioic يتكون من الديازينون كنتيجة لانتقال مجموعة Pyrimidnyl إلى (GSH) بواسطة إنزيم Glutathione S-transFerase.

ويوضح ذلك أن المبيدات الفوسفورية العضوية قد تظهر نوعين من النقل أو التفاعل.

$$(\text{RO})_2\text{P}(=\text{S(o)})\text{X} + \text{GSH} \begin{cases} \xrightarrow{\text{أ}} (\text{RO})_2\text{P}(=\text{S(o)})\text{OH} + \text{GSX} \\ \xrightarrow{\text{ب}} (\text{RO})(\text{RO})\text{P}(=\text{S(o)})\text{X} + \text{GSR} \end{cases}$$

وقد قارن Oppenoorth وآخرون عام (١٩٧٢) مدى اعتماد تمثيل الباراثيون على الجلوتاثيون فى المستحضر الذائب من عدة سلالات مقاومة وحساسة للذباب المنزلى . وقد لوحظ حدوث كل من فقد مجاميع الألكيل المتصلة بذرة الأكسيجين ، وكذا فقد مجاميع الأريل المتصلة بذرة الأكسيجين ، حيث أمكن تعريف كل من diethyl phosphoro thioic acid ؛ و desethyl parathion ، والإيثيل جلوتاثيون . كما أثبت نفس العلماء – فى نفس العام – وجود مستويات عالية من diethyl phosphoro thioic acid بالمقارنة بـ desethyl parathion . وقد وجد أن دور الجلوتاثيون – س – ترانسفيريز فى مقاومة الحشرات للباراثيون ذو أهمية صغيرة ، نظرًا لأن مستوى نشاط الإنزيم لم يكن متناسبًا مع مستوى المقاومة .

وتختص تفاعلات الجلوتاثيون فى تمثيل : الديازينون ، والباراثيون ، ود.د.ت ، و Y-BHC . ومن الجدير بالذكر أن نشاط DDT ase لايتوازى مع نشاط Alkyl or aryl transferase . ويوضح ذلك أن عملية فقد الكلور Dehydro chlorination لمبيد ال د.د.ت تتم بواسطة إنزيم مختلف .

وفى النهاية يمكن القول إن المعلومات المتاحة لدينا عن التقنيات المختلفة لتمثيل المبيدات فى النباتات والحيوانات مازالت قاصرة عن الوصول لحد الكمال ، بالرغم من التقدم الكبير فى الكشف عن مسارات جديدة للتمثيل من خلال الدراسات فى النظم الخارجية In vitro . ومما يصعب الأمر إمكانية مهاجمة موضع واحد بأكثر من طريق أو إنزيم فى الجزىء الواحد للمبيد . ولذلك يجب وضع وتطوير الدراسات فى النظم الداخلية In vivo فى الآفات المستهدفة ، والكائنات الأخرى غير المستهدفة بما يمكن فى النهاية من الوصول لتركيبات جديدة متخصصة من المبيدات .

المراجــع

أولاً : المراجع العربية

أحمد سيد النواوى (١٩٦٥) ــ مبيدات الحشائش ــ الجزء الأول ــ ص٣٣٢ ــ دار المعارف بمصر .

أحمد سيد النواوى (١٩٧٢) ــ أسس وقاية المزروعات ــ ص٣٤٦ ــ دار المعارف بمصر .

أميرة حسن طبوزادة (١٩٦٦) ــ مقاومة الحشرات والقراد والحلم لمبيدات الآفات ــ ص٥٥٦ ــ دار المعارف بمصر .

حسين زعزوع ، وعبد المنعم ماهر ، محمد أبو الفار (١٩٧٢) ــ أسس مكافحة الآفات ــ ص ٤٥٨ ــ الطبعة الأولى ــ دار المعارف بمصر .

شاكر محمد حماد ، وحسين العمروسى ، ومحمود عبد الحليم عاصم (١٩٦٥) ــ آفات وأمراض الخضر ومقاومتها ــ ص٧٦٦ ــ الدار القومية للطباعة والنشر .

محمد السيد أيوب (١٩٦٠) ــ الآفات الزراعية وطرق مقاومتها ــ ص٤٥٠ ــ دار الفكر بالرياض .

محمود زيد (١٩٦٣) ــ مقاومة الآفات ــ ص٧٥٢ ــ دار المعارف بمصر .

عبد الخالق حامد السباعى (١٩٦٦) ــ كيمياء وسمية مبيدات الآفات واختباراتها معمليًا وحقليًا ــ ص ١٩٠ ــ دار المعارف بمصر .

عبد الخالق السباعى ، وجمال الدين طنطاوى ، و نبيلة بكرى (١٩٧٤) ــ أسس مكافحة الآفات ــ ص٣٧٣ ــ دار المطبوعات الجديدة .

على تاج الدين (١٩٨١) ــ مبيدات الأعشاب والأدغال (الحشائش) ــ ص٣٠٩ ــ دار المعارف بمصر .

على إبراهيم دبور وشاكر محمد حماد (١٩٨٢) ــ الآفات الحشرية والحيوانيه وطرق مكافحتها فى المملكة العربية السعودية ــ عمادة شئون المكتبات ــ جامعة الملك سعود ــ الرياض .

ثانياً : المراجع الأجنبية

Abdel-Gawaad, A.A. (1985): Survey of pesticides used in Egypt, pp. 32-84, In: 2nd. International congress for soil pollution and protection from pesticide residues.

Adams, M.E. and Miller, T.A., (1979), Site of action of pyrethroids: Repetitive "barkfiring" in flight motor units of housefly, pestic. Biochem. Physiol., 11:218.

Aizawa, H. (1982), Metabolic maps of pesticides, pp 232, ed., Academic press. New York. London.

Anonymous, (1970), second conference on test methods for resistance in insects of agricultuaral importance. Standard method for detection of insecticide resistance in Heliothis zea (Boddie) and H. Virescens (F.); tentative methods for detection in Diabrotica and Hypera, Bull. Ent. Sco. Amer., 16:147.

Barnett, F.S. (1961). The control of Ticks on livestock, pp. 107, ed., FAO of the united Nations.

Barthel, W.F. (1966), synthetic pyrethroids. In: Advances in pest control research, vol. IV, pp 33-74, R.L. Metcalf, ed. Interscience publishers LTD., London.

Bayer, D.E. and J.M. Lumb (1973), penetration and translocation of herbicides. In: pesticide formulations, pp 481, ed., wade van Valkenburg, Marcel dekker, Inc., New York.

Blum., M.S. and C.W. Kearns (1956). Temperature and the action of pyrethoum in the American cockroach. J. Econ. Ent. 49:862.

Braunholtz, J.T., 1981, Crop protection: The role of the chemical industry in an uncertain future, phil. Trans. Res. Soc., London, B295:19.

Brooks, G.T. (1973): "Chlorinated Insecticides" CRC press, cleveland, Ohio, 1973.

Brown, A.W.A. (1951). Insect control by chemicals, pp 781., New York, ed. John wiley sons, Inc., London. Chapman and Hall, Ltd.

Brown, A.W.A. (1958). Insecticide resistance, in arthropods, pp 213, ed. World Health organization.

Brown, A.W.A., 1958, The spread of insecticide resistance in pest species, In: "Advances in pest control Research," R.L. Metcalf, ed., Interscience publishers, Inc., New York, pp. 351-414.

Burges, D.H. and Hussey, W.N. (1971). Microbial control of insects and mites, pp 825, ed., Academic press, London, New York.

Busvine, J.R., 1980, Recommended methods for measurement of pest resistance to pesticides, FAO plant production protect. Paper No. 21, FAO Rome, 132 pp.

Cremyln, R. (1978), pesticides, preparation and mode of action, pp 229, printed at unwin Brothers Ltd., The Gresham press, Old Woking.

Edwards, A.C. (1973). Environmental Pollution by pesticides, Vol. 3, pp 535, printed in great Britain by R. & K. Clark Ltd., Edinburgh.

Edwards, A.C. (1973). Persistent pesticides in the environment. 2nd edition, pp 138. ed. chemical Rubber co. press.

El-Guindy, M.A., El-Sayed, G.N., and Madi, S.M. 1975, Distribution of insecticides resistant strains of the cotton leafworm, Spodoptera littoralis in two governorates of Egypt, Bulli, Entomol., Soc., Egypt, Econ. Ser, 9:191.

Eto, M., (1974): "Organophosphorus Pesticides: organnic and biological chemistory" CRC press, cleveland, Ohio, 1974.

FAO, 1979, pest resistance to pesticides and crop loss assessment. 2, FAO plant production protect. Paper 612, FAO, Rome, 41 pp.

Frear, D.E.H. (1947). A catalogue of Insecticides and fungicides, Vol, I. chemical insecticides., ed., Chronica Botanica Co.

Frear, D.E.H. (1942). Chemistry of insecticides, Fungicides and herbicides. P364, D. Van Nostrand company, Inc., New York, London.

Fukuto, T.R. (1957); The chemistry and action of organic phosphorus insecticides. In: Advances in pest control research, vol., I., R.L. Metcalf, ed., Interscience publishers, Inc., New York, Interscience publishers Ltd., London.

Gamougis, G., (1973): Mode of action of pyrethr on arthropod nerves. In casida, J.E., "Pyrethrun", 211-222, Academic press, New York and London, 1973.

Georghiou, G.P. 1982, "The occurrence of resistance to pesticides in Arthropods. An index of cases reported through 1980" FAO, Rome, in press.

Georghiou, G.P., and Tayior, C.E., 1977, pestici resistance as an evolutionary pheromenon proc. XV Intern. cong. Entomol., pp. 759-785.

Georghiou, G.P. and Saito, T. (1983): "Pest resistance to pesticides pp. 809" plenum press. New York and London.

Goring, C.A.I., (1966), Theory and principles of soil fumigation in Advances in pest control research vol., V, pp 47-84, R.L. Metcalf, ed. Interscience put John Wiley & sons, Inc., New York, London. Sydney.

Gunther Zweig, (1964). Analytical methods for pesticides, plant growth regulators and food additives, vol, IV, Herbicides, pp 262, ed, Academic press, New York and London.

Hammock, B.D., and Quistad, G.B., 1980, Juvenil hormone analogs: Mode of action and metabolism, in: "Progress in Pesticide biochemistry, vol. 1, "D.H. Huston and T.R. Roberts, eds., John wiley and sons chichester, England, in preparation.

Haque, R. and Freed, V.17. (1975): Environmental dynamics of Pesticides, Vol. (6), pp 365. published by plenum press, New York and London.

Hayes, W.J. (1975). Toxicology of pesticides, pp 537, made in U.S.A. ed., The Williams & Wilkins company.

Helgeson, E.A. (1957). Methods of Weed control, pp 188, ed. FAO of the united Nations.

Horsfall, J.G. (1956). Principles of fungicidel action, Vol. 30, pp 280, Waltham, Mass, U.S.A, ed., chronica Botanica company.

Hough, W.S. and A.F. Mason, (1951). Spraying, dusting and fumigation of plant, pp 707 ed., The Macmillan company, New York.

Huffaker, C.B. and Croft, B.A. (1976): Environ. Health perspec., 14, 167.

Jacobson, M., (1941-1953), Insecticides from plant. A review of the literature., 1941-1953. Agriculture handbook No. 154, p. 263 untied states, Dept. of Agric.

Jakob, W.L. 1973, Insect development inhibitors Tests with housefly larvae, J. Econ. Entomol., 66:819.

James A. polon, (1973), Formulation of pesticidal dust. wettable powders and granules. In: pesticides formulations, pp 481, ed. Wade van valkenburg Murcel Dekker, Inc., New York.

Johnstone, D.R. (1973): spreading and retention of agricultural sprays on Foliage. In: pesticide formulations, pp 481, ed. Wade van valkenbu Marcel Dekker, Inc., New York.

John A. Wallwork, (1976), The distribution and diversity of soil Fanna, p355, Academic press, London, New York, San Francisco.

Kilgore, W.W. (1967). Pest control. Biological, physical and selected chemical methods, pp 471, ed., Academic press, New York and London.

King, W.V. (1954). Chemicals evaluated as insecticides and repellents at Orlando., FIA. Agric. handbook, No. 69, pp 395, Ento, Research Branch, Agric. Research Service, U.S. Department of Agriculture.

Kuhr, R.J. and Dorough, H.W. (1976): "Carbamate Insecticides: chemistry, Biochemistry and Toxicology," CRC press, Cleveland, Ohio, 1976.

Leary, J.C. W.I. Fishbein and W.C. Salter (1946). DDT and the insect problem, pp 165, New York. London. Mc Graw-Hill book company, Inc.

Lindgren, D.L. (1966), Fumigation of food commodities for insect control in: Advances in pest control research, vol. V, pp 85-152, R.L. Metcalf Interscience eds., Publishter, John Wiley & sons, Inc., New York. London Sydney.

Matsumura, F. (1985). Toxicology of insecticides 2nd edition, pp 589, pristed in U.S.A. ed 1985 plenum press, New York Adivison of plenums publishing corporation 233 spring strut, New York, W.Y. 10013.

Matthews, A.C. (1979). pesticide application methods, pp 325 printed in great Britain, e.d., Butter K tanner Ltd., Rome and London. Published in the United State of America by Longman Inc. New York.

Mcerren, C.F. and G.R. Stephenson, (1979), The use and significance of pesti-

cides in the environment pp 525, Guelph, Ontario, Canada. January 1979. Awiley-Interscience publication. John wiley & sons, New York chichester, Brisbane, Toronto.

Metcalf, R.L., (1966), Advances in pest control research, vol. V, pp 329, Interscience publishers, division of John Wiley & Sons, Inc., New York, London, Sydney.

Metcalf, R.L. and Luckman, W.H. (1975): Introduction to insect pest management." Wiley-Inter-science, New York and London.

Metcalf, R.L. and Mckelvey, J.J., Jr. (1976): The future for Insecticides. Needs and prospects, 524 pp., John Wiley & sons, New York, 1976.

Michael Elliott (1977): Synthetic pyrethroids. ACS symposium series American chemical society, Washington, D.C.

Moriarty, F., (1975). Organochlorine insecticides: persistent organic pollutants, pp 297. ed., Academic press, London, New York, San Francisco.

Muller, P., Basel (1955). DDT insektizide., Insecticides, vol. 1. pp. 290, ed., Birkhauser verlag, Basel and Stuttgart.

Narahasi, T., (1971): Effects of Insecticides, on excitable tissues. In Beament, J.W.L., Treherne., J.E. and Wigglesworth, V.B., Advances in Insect physiology, vol, 8, p. 1-93, Academic press, London and New York, 1971.

Narahashi, T., 1976, Effects of insecticides on excitable tissues, In: Advances in Insect physiology", J.W.L. Beament, J.E. Treherne and V.B. Wigglesworth, eds., vol. 8, pp. 1-93, Academic press, London and New York.

O'Brien, R.D. (1960). Toxic phosphorus esters: chemistry, metabolism and biological effects. pp 415, ed., Academic press, New York and London.

O'Brien, R.D. (1966): Selective toxicity of insecticides. In: Advances in pest control research, vol. IV, pp 75-116, R.L. Metcalf, ed., Interscience publisher Ltd., London.

O'Brien, R.D., 1967, "Insecticides, Action and Metabolism," Academic press, New York.

Oppenoorth, F.J., and Welling, W., 1976, Biochemistry and physiology of resistance, In: Insecticide biochemistry and physiology, C.F. Wilkinson, ed., pp. 507-551, plenum press, New York.

Pal, R. and M.J. Whitten, (1974). The use of genetics in insect control., pp 239, ed., Elseviev North-Holland.

Paul Becher (1973), The emulsifier, In: Pesticide formulations, pp 481, ed., Wade Van Valkenburg, Marcel dekker, Inc., New York.

Paul Linder (1973), Agricultural formaulations with liquid fertilizers. In: pesticide formulations, pp 481, ed., Wade Van Valkenburg, Marcel dekker, Inc., New York.

Plapp, F.W., Jr., 1970, On the molecular biology of insecticide resistance, In: Biochemical Toxicology of Insecticides, "R.D. O'Brien and I. Yamamoto, eds., pp. 179-192, Academic press, New York, London.

Plapp, F.W., Jr., 1976, Biochemical genetics of insecticide resistance, Ann. Rev. Ent., 21: 179.

Plimmer, J.R. (1977), Pesticide chemistry in the 20th century, pp 305, ed., American society, Washington, D.C.

Priester, T.M., and Georghiou, G.P., 1980, Cross-resistance spectrum in pyrethroid-resistant culex quinque Fasciatus, Pestic. Sci, 11: 617.

Ripper, W.E. (1957): The stutus of systemic insecticides, in pest control practices. In: advances in pest control research, vol., I., R.L., Metcalf, ed., Interscience publishers, Inc., New York, Interscience publishers Ltd., London.

Robbins, W.W., A.S. crafts and R.N. Raynor (1942). Weed control, p. 489 McGraw-Hill publishing company Ltd., New York, London. Toronto.

Rudd, R.L. (1964). Pesticides and the living landscape, pp 317, United states of America.

Sawicki, R.M., and Lord, K.A., 1970, Some properties of a mechanism delaying penetration of insecticides into house flies, pestic. Sci, 1:213.

Sawicki, R.M., Devonshire, A.L., Rice Moores, G.D., Petzing, S.M. and Cameron, A., 1978, The detections and distribution of organophosphorous and carbamate insecticide-resistant Myzus persicae (sulz.) in Britain in 1976.

Sehnal, F., 1976, Action of Juvenoils on different groups of insects, In: "The Juvenile hormones, L.L. Gilbert, ed., pp 301-322, plenum press, New York.

Sexton, W.A. (1963): Chemical constitution and biological activity, 3rd ed., Van Nostrand, Princeton, N.J., 1963, p. 517.

Shepard, H.H. (1951). The chemistry and action of Insecticides, pp 487, McGraw-Hill book co., Inc., New York, Toronto, London.

Shepard, H.H. (1958). Methods of testing chemicals on insects, vol. I., pp 325, ed., Burgess Publishing company.

Siddall, J.B., 1976, Insect growth regulators and insect control: A critical appraisal, Environ. H Ltd., perspec., 14: 119.

Simmons, W.S. (1959). Human and veterinary medicine, pp 562, ed., Birkhauser verlag and stuttgart.

Smith, E.H. (1978), Pest control strategies., pp 329, ed., Academic press, New York. San Francisco. London.

Street, J.C. (1975). Pesticide selectivity, pp 185, printed in the united states of America, ed., Copyright 1975 by Marcil Dekker, Inc. 270 Madison Avenue, New York, New York 10016.

Maddrell, S.H.P., and Reynolds, S.E., 1972, Release of hormone in insects after poisoning with insecticides, Nature (London), 236:404.

Mass., W. (1971). ULV application and formulation techniques, pp 165, ed., N.V. philips-puphar, Crop protection Division; Amstrdam, The Netherland.

Matsumura, F. (1985). Toxicology of insecticides, 2nd edition, pp 589, printed in U.S.A., ed.

Matthews, A.G. (1979). Pesticide application methods, pp 325, printed in great Britain e.d., Butter & Tanner Ltd., Rome and London.

Mcerren, L.F. and G.R. Stephenson. (1979), The use and significance of pesticides in the environment, pp 525, Guelph, ontario, Canada.

Menn, J.J., and Pallos, F.M., 1975, Development of morphogenetic agents in insect control, In: Insecticides of the future", M. Jacobson, ed., pp 71-88 -Marcel Dekker Inc., New York.

Metcalf, R.L. (1955) "Organic Insecticides" Their chemistry and mode of action", Interscience, New York, 1955.

U.S. Government printing office, Washington (1982): Code of Federal regulations, 40, parts 150 to 189, pp 456, published by the office of the Federal Register, National, Archives and Records Service, General Services Adminstration.

Vincent G. Dethier, A.M. (1948). Chemical insect attractants and repellents, pp 271, London ed., H.K. Lewis Co., Ltd.

Wade Van Valkenburg, (1973). pesticide Formulations, pp 473, Marcel Dekker, Inc., New York.

Wade Van Valkenburg (1973), The stability of emulsions. In: pesticide formulations, pp 481, ed. Wade Van Valkenburg., Marcel dekker, Inc. New York.

Wang, T.C. and plapp, F.W., 1978, Genetics of resistance to organophosphate insecticides and DDT in the housefly, presented at national meetings, Entomol. Soc., Amer., Houston, Texas, November, 1978.

Wardle, R.A. and Buckle, P. (1923). The principles of insect control, pp 277. Manchester, At the university press. London, New York, Etc., Longmans, green Co.

Wayne ivie G. and Dorough W.H. (1977), Fate of pesticides, in large animals, pp 267, ed., Academic press, Inc., New York, San Francisco. London.

West, F.T. and campbell, A.G. (1950), DDT and newer persistent insecticides, pp 595, London, Chapman and Hall Ltd.

Wesley E. yates and Norman B. Akesson (1973). Reducing pesticide chemical drift. In., pesticide formulations, pp 481, ed., Wade Van Valkenburg, Marcel Dekker, Inc., New York.

Who, 1980, Resistance of vectors of disease to pesticides, Fifth Report of the Who Expert committee on vector Biology and Control, WHO Tech., Rept. Ser., No. 655, 82, pp.

Wilkinon, C.F. (1973), Correlation of biological activity with chemical structure and physical properties. In: pesticide formulations, pp 481, ed., Wade Van Valkenburg, Marcel Dekker Inc., New York.

Williams, C.M., 1967, Third-generation pesticides, Sci., Am., 217:13.

Williams, C.M., 1976, Jurvenile hormone... in retrospect and in prospect., in: the Juvenile hormones," L.I. Gilbert, ed., pp. 1-14, plenum press, New York.

Wood, D.L., R.M. Siverstein and M. Nakajima, (1970). Control of insect behaviour by natural products., pp 331, ed., Academic press, New York. London.

أهم المصطلحات العلمية المستخدمة فى مجال مبيدات الآفات

A

abasia	عدم القدرة على المشى
abdomen	بطن ـ جوف
abdominal aorta	الاورطى البطنى
ablactation	الفطام
abnormal living embryo	الجنين الحى المشوه
abraded	مكشوط
abrasion	سحج ـ كشط
abscess	خراج
abscission inhibitor	مانع تكوين الخراج
abrasion	سحج ـ كشط
absorption	الامتصاص
absorption band	الحزام الماص
absorptive action	الفعل الامتصاصى
abundance	وفرة
acaricidal action	الفعل الابادى ضد الاكاروسات
acaricide	مبيد أكاروسى (حلم)
acceleration of maturation	اسراع النضج
acceptable daily intake (ADI)	الحد اليومى المسموح بتناوله
acceptable daily intake for man (ADI)	الحد اليومي المسموح للانسان تناوله
accessory cause	السبب الثانوى
accidental residue	المخلفات العرضية
accuracy	دقة
acetate donor	مانح الخلات
acetamide	أسيتاميد
acidophile	محب للحموضة
acidosis	الحامضى (الحموضة)
acting point	نقطة التأثير
acting site	موضع التأثير
actinomyces	الاكتينوميسيس
activated carbon	الكربون المنشط
activated sludge	رواسب منشطة
activation	تنشيط
active ingredient (a.i.)	مادة فعالة
actual pesticide residue	المتبقى الفعلى من مخلفات المبيد
acute ingestion	التسمم الحاد عن طريق الفم
acute intoxication	التسمم الحاد
acute necrosis	الضرر الموضعى الحاد
acute poisoning	التسمم الحاد
acute toxicity	السمية الحادة
adaptability	التكيف
addiction	ادمان
additive	اضافى
additive action	فعل اضافى
adenoma	ورم غدى
adenitis	التهاب الغدد اللمفية
adherence	التصاق ـ التحام
adhesive agent	مادة لاصقة
adhesion	الالتصاق
adipose tissue	نسيج دهنى
adipositas cordis	التهاب النسيج الشحمى
adjuvant	مادة اضافية
ad libitum	ارتجال ـ بحرية
adrenal cortex	قشرة الكلية
adrenal gland	غدة فوق الكلية
adult	بالغ
adulteration	مغشوش ـ زائف
aeration	تهوية
aerial application	التطبيق الجوى
aerobic	هوائى
aerosol	ايروسول
agar diffusion method	طريقة الانتشار فى الآجار
agar dilution method	طريقة التخفيف فى الآجار
agar gel electrophoresis	الفصل الكهربى بنظم الآجار الجيلاتينية
age difference	الاختلاف فى العمر
agglomerate	التكتل
aggregation	التجمع
agony	ألم مبرح
A/G ratio albumin/globulin ratio	نسبة الالبيومين للجلوبيولين
agricultural chemicals	الكيماويات الزراعية
agricultural chemicals of crop persistence	الكيماويات الزراعية الثابتة على المحاصيل
agricultural chemicals of soil persistence	الكيماويات الزراعية الثابتة فى التربة
agricultural chemicals of water pollution	الكيماويات الزراعية الملوثة للماء

Agricultural Chemicals Regulation law	القانون المنظم للكيماويات الزراعية
agrotechnical control	وسيلة تقنية المكافحة الزراعية
air elutriation	شقبة الهواء
air injection atomization	التذرية الهوائية — التجزىء بالحقن الهوائى
air injection spray	الرش الجوى بالحقن الهوائى
airless atomization	التذرية اللاهوائية — التجزىء اللاهوائى
airless spray	الرش اللاهوائى
air pollution	تلوث الهواء
air quality standard	النوعيه القياسية للهواء
algaecide	مبيد ضد الطحالب
allelopathy	المرض المشابه (المقارن)
alimental canal	القناة الغذائية
alimentary canal	القناة الهضميه
alkali flame thermionic detector (AFTD)	كشاف الايونات الحرارى ذو اللهب القلوى
alkaline phosphatase	الفوسفاتيز القلوى
alkalosis	التحلل القلوى
allelopathy	المرض المشابه (المقارن)
allergic inflammation	تاجج الحساسية
allergic reaction test	اختبار قياس الحساسية
allergic test	اختبار الحساسيه
allopathic treatment	المعالجة الالوباثية
alteration	التبديل
alveoli pulmonis	الحويصلات الرئوية
amide linkage	رابطة الاميد
amount of residue	كمية المخلفات
amygdala	لوزة الحلق
anaerobic	لا هوائى
analogue	مشتق — نظير — متشابه
analysis of damage	تقدير أو تحليل الضرر
anasarca	استسقاء عام
anatomy	علم التشريح
anatoxin	غير سام
anemia	فقر الدم
anergy	عدم التجاوب
anesthesia	فقدان الحس
anesthetize	يخدر
angioma	الورم الوعائى
angle of contact	زاوية التماس
angle of repose	زاوية السكون
angor in the breast	ضيق فى الصدر
anionic group	المجموعه الانيونية
anisocoria	عدم تساوى حدقات القلب
anorexia	فقد الشهية
annual life cycle	دورة الحياة السنوية
antagonism	التضاد
antenna	قرن الاستشعار
anterior commissure	الاتصال الامامى
anthrax	مرض الجمرة الخبيثة
antibiotic	مضاد حيوى
antibody	الجسم المضاد
anticaking agent	مادة مانعة للتعجن
anticonvulsive action	مادة مانعة للتشنج
antidote	ترياق
antifeedant	مادة مانعة للتغذية
antifugal activity	النشاط المضاد للفطريات
antigen	مولد المضاد
antimetabolite	مادة مضادة لعملية التمثيل
antitoxin	مضاد للسم
anti-wilting agent	مادة مانعة للذبول
anus	الشرج
aorta	الشريان الاورطى
apparent specific gravity	الكثافة النوعية الظاهرية
appetite	شهية الى الطعام
applicable concentration	التركيز المستخدم
applicable disease	المرض المستهدف
applicable insect pest	الحشرة المستهدفة
applicable weed	الحشيشة المستهدفة
application	التطبيق
application at paddy water inlet	المعاملة عند فتحة دخول مياه غمر الارز
application dosage	الجرعة المستخدمة
application height	ارتفاع التطبيق
application rate	معدل الاستعمال
application speed	سرعة التطبيق
application time	وقت التطبيق
application width	عرض التطبيق
appraisal	تقييم — تخمين
appressorium	ممص فطرى
aquatic herbicide	مبيد لمكافحة الحشائش المائية
aquatic life	الحياة المائية
aqueous solution	محلول مائى
beriberi	مرض ينشأ من نقص فيتامين ب (البريرى)
bezoars	ترياق
bias	انحياز

aromatic ring	حلقة عطرية
arteriosclerosis	تصلب الشرايين
artery	شريان
ascites	الاستسقاء
asepsis	الطهارة
aseptic rearing	مطهر
aseptic suppuration	مطهر ضد القيح
assay of residue	تقدير المخلفات
asthma	داء الربو
ataxia	الهرع ـ التخلج
atomization	التذرية (الترذيذ)
atony	وهن ـ ضعف
atrophy	الضمور
atropine	الاتروبين (مضاد التشنج)
attractancy	جذاب
attractant	مادة جاذبة
attracting action	الفعل الجاذب
attractiveness	جاذبية
autointoxication	تسمم ذاتي
autonomic nervous system function	الوظيفة اللا ارادية للجهاز العصبي
autopsy	تشريح الجثة
auxiliary substance	مادة مساعدة (اضافة)

B

background residue	المخلفات القديمة
bacteriolysis	حل البكتريا
bacteriolysin	محلل البكتريا
bacteriophage	ملتهم البكتريا
bacteriostatic action	كبح نمو البكتريا دون قتلها
baiting method	طريقة استخدام الطعوم
band treatment	المعاملة الحزامية (النطاقية)
banding method	طريقة الحزام
bark treatment	معاملة القلف
basophil	الخلية القاعدية (من خلايا الدم البيضاء)
beagle dog (hound)	كلب صيد
behavior in soil	السلوك فى التربة
behavior pattern	اسلوب السلوك (نموذج)
Bordeaux mixture	مزيج بوردو
bottom level	المستوى الادنى
bottom weed control	مكافحة حشائش الاعماق (القاع)
boundary science	علم محدود (محيط)
bowel	احشاء
bradycardia	بطء القلب
brain	المخ.
bicarbonate	بيكربونات
bile	الصفراء
bilirubin	البيليروبين
bio-active compound	مركب ذو نشاط حيوى
bioassay	اختبار التقييم الحيوى
biochemical examination	الفحص الحيوى الكيماوى
biochemical oxygen demand (BOD)	الاكسجين الحيوى الكيماوى المطلوب
biodegradable chemical	المركب الكيماوى القابل للانهيار الحيوى
biodegradation	الانهيار الحيوى
biological activity	النشاط الحيوى
biological assay method	طريقة التقييم الحيوى
biological breakdown	الهدم الحيوى
biological concentration	التركيز الحيوى
biological control	المكافحة الحيوية
biological control agent	وسيلة المكافحة الحيوية
biological magnification	التكبير الحيوى
biological treatment	المعاملة الحيوية
biosynthesis	التخليق الحيوى
biopsy	استئصال نسيج من الجسد الحى للفحص المجهرى
biotic pesticide	المبيد الحيوى
biotic potential	الاقتدار الحيوى
biotype	الطراز الأحيائى
birth rate	معدل الولادة
bladder	المثانة
bleeding	الادماء ـ النزف
blending	المزج ـ الدمج
blotch	بثرة ـ لطخة
blood level	مستوى الدم
blood urea nitrogen (BUN)	نتروجين يوريا الدم
bloom accelerator	مسرع الازهار
bloom regulating agent	مادة منظمة للازهار
blotch	بثرة ـ لطخة
body weight increase	زيادة وزن الجسم
boiling point	نقطة الغليان
bone marrow	نخاع العظام
borer	ثاقب
cat	قط
cata-bolin	الايض الهدمى
cataract	السد ـ اعتام عدسة العين
catarrhal	نزلة ـ ازمة تنفسية
causative agent	عامل مسبب
cell fusion	اندماج الخلية ـ اندماج خلوى

brain stem	ساق المخ
branchial respiration	التنفس الخيشومى
breakdown	التحطم
break of dormancy	كسر الخمول
broadcast treatment	المعاملة بالنثر
bronchitis	الالتهاب الشعبى
bronchus	شعبة القصبة الهوائية
brush killer	قاتل الاحراج
bulk density	الكثافة الظاهرية
bulla	بثرة
by-product recovery	استرجاع المنتج الثانوى

C

caecum	المصران الاعور
caesarean section	العملية القيصريه
caking	التفحم
calf	عجل
calibration curve	منحنى المعايرة
calibration time	وقت المعايرة
callus	الجساة (الكللس)
cancer	السرطان
canine	كلبى ــ ناب
canker	قرحة
carbamate insecticide	مبيد كارباماتى
carbohydrate metabolism	تمثيل الكربوهيدرات
carbonization	الكربنة ــ التفحم
carcinogenicity	محدث للسرطان ــ السرطنة
carcinogens	مواد محدثة للسرطان
cardia	قلب
cardiac muscle	عضلات القلب
cardinal symptom	عرض قلبى
carnivora	آكلات اللحوم
carrier	مادة حاملة
cartilage	غضروف
cell infiltration	ترشيح خلوى (ترشح)
central nervous function	وظيفة عصبية مركزية
central nervous system	الجهاز العصبى المركزى
cerebrum (cerebral)	المخ
cerebral abscess	خراج فى المخ
cerebellum (cerebellar)	المخيخ
cervix uteri	عنق الرحم
chalazion	ورم طعرى
charge-transfer complex	مركب ناقل الشحنة
chemical control	المكافحة الكيماويه
chemical decomposition	التحلل الكيماوى
chemical injury	الضرر الكيماوى
chemical name	الاسم الكيماوى
chemical or microbial transformation	التحول الكيماوى أو الميكروبى
chemical regulation	قواعد تنظيم خاصة بالمركب الكيماوى
chemosterilant	معقم كيماوى
chemotherapeutic index	دليل العلاج الكيماوى
chewing type	النوع القارض
chlorinated hydrocarbon	ايدروكربونات كلورينية
chlorine	الكلور
chlorosis	الشحوب اليخضورى (الأصفرار)
cholecystitis	التهاب المرارة
cholesteatoma	ورم شحمى فى الاذن الوسطى
cholesterol	كوليسترول
cholinesterase	انزيم الكولين استريز
chondroma	الورم الغضروفى
chorion	المشيمة
choroid	مشيمى
chroid plexus	ضفيرة مشيمية
chromatid-type	نوع صبغى ــ نوع كروماتيدى
chromosomal aberration	شذوذ كروموسومى
chromosome-type	نوع كروموسومى
chronic intoxication	تسمم مزمن
chronic low level exposure	الحد الادنى للتعريض المزمن
chronic poisoning	التسمم المزمن
chronic toxicity	السمية المزمنة
cilia	اهداب
ciliary body	جسم هدبى
circulatory disturbance	خلل دورى
cirrhosis of the liver	التليف الكبدى
classification	تقسيم ــ تصنيف
clean-up	التنظيف ــ ازالة الشوائب
clinical symptom	الاعراض المرضية الشخيصية
conglutination	الالتصاق
conidium	كونيدى
conjugation	الاقتران
conjunctive	رابط
conjunctivitis	التهاب الملتحمة
'constipation	امساك
consolidation	الادماج
contact angle	زاوية التماس
contact dermatitis	التهاب الجلد الموضعى
contact herbicide	مبيد حشائش موضعى

clinical trial (study)	دراسة وملاحظة أعراض المرض
clone	رجفة ـ رعشة
coarse dust	مسحوق معفر خشن
coefficient of selectivity	معامل الاختيارية
coefficient of viscosity	معامل اللزوجة
code misreading	شفرة خطأ مقروءة
cohesive force	قوة الالتصاق
cold perspiring	عرق بارد
collateral effect	تأثير مصاحب
collective control	مكافحة مجمعة
colon	القولون
coma	غيبوبة
combination	الخلط
combined application	التطبيق المشترك
common name	الاسم الشائع
common squirrel monkey	القرد السنجابي الشائع
compatibility	القابلية للخلط ـ التوافق
complement	ملحق ـ متمم
complement fixation reaction	تفاعل التثبيت المكمل
complication	معقد
compost	سماد بلدي
concentrate application	استخدام المركزات
concentration	تركيز
conception	حمل
conception rate	معدل الحمل
conditional acceptable daily intake	الحد اليومي المشروط المسموح بتناوله
conditioning	تكييف ـ تهيئة
congestion	احتقان

contact inhibition	التثبيط الموضعي
contact insecticide	مبيد حشري ملامس
contact toxicity	السمية الموضعية
contamination	التلوث
continuous cropping	الاثمار المستمر
control by chemicals	المكافحة بالكيماويات
control effect	تأثير المكافحة
control of diseases and insect pests	مكافحة الآفات الحشرية والمرضية
conventional application	التطبيق التقليدي
convulsive seizure	نوبة تشنجية
cooperative control	المكافحة التعاونية
copulation	الجماع ـ التلقيح
cornea	قرنية العين
corneal ulcer	قرحة في قرنية العين
coronary artery	الشريان التاجي
coronary insufficiency	قصور تاجي
coronary occlusion	انسداد تاجي
coronary sclerosis	تصلب تاجي
coronary vein	وريد تاجي
corpus callosum	الجسم الجاسئ في المخ
corpuscle	جسيم ـ خلية جسمية
corpus luteum	الجسم الاصفر في المبيض
corrosion	تآكل
corrosive poison	سم يحدث التآكل
cortex	القشرة ـ اللحاء
cough	سعال
cramp	مغص حاد ـ طمث
criterion (criteria)	معيار
critical micelle concentration	التركيز الحرج للمادة شبه الغروية

critical period	الفترة الحرجة
crop persistent pesticide	مبيد ذو ثبات على المحاصيل
cropping system	نظام الزراعة
crop space application	معاملة بينية (بين النباتات)
cross-resistance	المقاومة المشتركة
cross sensitivity	الحساسية المشتركة
crust	الغلاف ـ القشرة الخارجية
cuffing	مقيد ـ مغلل
cultivation type	نوع الزراعة
culture	الاستنبات
curative effect	التأثير العلاجي
curative fungicide	مبيد فطري علاجي
cuticle	الجليد

degradation product	ناتج الانهيار
degradative pathway	مسار الانهيار
dejecta	غائط ـ براز
delayed action	العمل المتأخر
deleterious substance	مادة مؤذية ـ مادة ضارة
deletion	شطب ـ انشطاب
delivery	تحرير ـ توزيع
demarcation	الفرد ـ التمييز
dependence liability test	اختبار احتمال الاستجابة
deposit	الراسب ـ المادة المتخلفة
deposit distribution	توزيع الراسب
deposit efficiency	كفاءة الاستقرار للرواسب
deposition	الاستقرار
deposit ratio	معدل الترسيب

cutis vera	جلد حقيقي
cyanosis	ازرقاق البشرة
cylinder-plate method	طريقة الطبق الاسطواني
cylinder-type granule	المادة الحبيبية الاسطوانية
cynomolgus monkey	نوع من القرود
cyst	مثانة (حوصلة)
cystitis	التهاب المثانة
cystoma	ورم المثانة

D

daily consumption of food	الاستهلاك اليومي للطعام
damping-off	مرض الذبول
dead embryo	الجنين الميت
death rate	معدل الوفاة
decarboxylation	فقد مجموعة الكربوكسيل
decidua	الغشاء الساقط من الرحم
deciduoma	نوبة سقوط غشاء الرحم
decomposition	التحلل
decomposition product	ناتج التحلل
defecation	تبرز
deficiency symptom	اعراض نقص التغذية
defoliant	مسقط للأوراق
defoliator	مادة متخصصة لاسقاط الاوراق
deformity	مشوه ــ عاهة
degeneration	انحلال ــ فساد
degradation	انهيار
degradation and persistence curve	منحنى الانهيار والثبات
deposit spectrum	توزيع الراسب
depression	خفض ــ هبوط
derivative	مشتق ــ مادة ثانوية
dermal toxicity	تسمم الجلد
dermatitis	التهاب الجلد
desensitization	ضعف الحساسية
desiccant	مادة مجففة
desorption	الانفراد
desquamation	تقشر الجلد
detectable limit	الحد الممكن الكشف عنه
determination	تقدير
detoxication	فقد السمية
detoxication method	طريقة ازالة التسمم
detoxication therapy	علاج لازالة السمم
development velocity	اللزوجة المتزايدة
diabetes mellitus	داء البول السكري
diagnosis	التشخيص
diagonal dibble treatment	معاملة الحفر القطرية المائلة
dialysis	الفصل الغشائي
diaphragm	الحجاب الحاجز
diarrhea	الاسهال
diencephalon	الدماغ المتوسط
dietary feeding	نظام تغدية معين
dietary level	مستوى التغذية الخاصة
diffusion	الانتشار
diffusion coefficient	معامل الانتشار
digestive canal	القناة الهضمية
digestive system	الجهاز الهضمي
diluent	مادة مخففة
dilution	تخفيف
dilution ratio	معدل التخفيف
dimer	مشطور ــ مزدوج
dipping method	طريقة النقع او الغمر
direction for safe use of pesticide	تعليمات للاستخدام الآمن لمبيدات الافات
direction for use	تعليمات للاستخدام
disappearance curve	منحنى الاختفاء
discoloration	تغير اللون
discriminating dosage	الجرعة المميزة
disease control	مكافحة المرض
disinfectant of stored fruit	مطهر للثمار المخزونة
dispersibility	التشتت ــ التفرق
dispersing agent	مادة مفرقة
dispersion	التشتت
disposal	التخلص من المخلفات
driveling	سيولة اللعاب
dropping	تساقط
dropsy	داء الاستسقاء
drown	يغمر بالماء
drug allergy	الحساسية الناشئة عن الدواء
drug eruption	طفح جلدي ناشئ عن تعاطي الدواء
dryness in mouth	جفاف الفم
dual wavelength system 2	نظام ذو طول موجي مزدوج
duodenum	المعى الاثنى عشر
dura mater	الأم الجافية
duration of exposure	دوام مدة التعريض
dust	مسحوق تعفير
dustability	القابلية للتعفير
dust coating	المعطية بمسحوق التعفير
dust diluent	مسحوق مخفف
dust formulation	تجهيز المسحوق
dusting	عملية التعفير

dissipation	تبديد
dissociation factor	عامل التفكك
distribution	توزيع
disturbances of function	اضطرابات وظيفية
diuretic	دواء مدر للبول
dizziness	دوار ـ دوخة
dominant lethal assay	تقييم حيوى لسيادة الموت
donator	مانح
dormancy	خمول ـ توقف النشاط
dormancy breaker	كاسر الخمول
dormant spray	الرش أثناء الخمول (توقف النشاط)
dosage	الجرعة
dosage-mortality curve	منحنى علاقة الموت بالجرعة
dosage-response curve	منحنى الاستجابة مع الجرعة
dose	الجرعة
dosis curativa	الجرعة العلاجية
dosis toxica	الجرعة السامة
drained application	معاملة المصارف (السحب)
dressing	تغطية التقاوى
drift	الانتشار بالرياح
drift hazard	خطر الانتشار بالرياح
dwarf	التقزم
dye spray card (for ULV)	كارت استعمال قطرات الرش الملونة المتناهية فى الصغر
dyspepsia	سوء الهضم
dysphagia	عسر البلع
dyspnea	عسر التنفس

E

early death	الموت المبكر
early seeding	البذر المبكر
ecological system	النظام البيئى
economic injury level	مستوى الضرر الاقتصادى
ecosystem	النظام البيئى الشامل
ectasy	خارجى ـ نشوة ـ انجذاب
eczema	الاكزيما (مرض جلدى)
edema	الاستسقاء
effective swath width	عرض الممر الماسح (الفعال)
effect on next generation	التأثير على الجيل التالى
efficiency of food utilization	كفاءة الاستفادة من المغذية
electric charge	شحنة كهربية
electrocardiogram (ECG)	صورة كهربية لعمل القلب
electro-encephalogram (EEG)	صورة كهربية للدماغ
electron capture detector (ECD)	الكاشف الصائد للالكترونات
electron transport system	نظام نقل الالكترونات
electrophoresis	الهجرة الكهربية
elimination	ازالة
elution	ازاحة ـ تحريك
elutriation	ترويق
embolism	انسداد فى الوعاء الدموى
embolus	سدادة فى وعاء دموى
emergency control	مكافحة طارئة ـ مكافحة ضرورية
emission standards	معايير الانبعاث
emphysema	انتفاخ الرئة
emulsibility	القابلية للاستحلاب
emulsification	استحلاب
emulsifier	مادة مستحلبة
emulsifying agent	مادة تساعد على الاستحلاب
emulsion	مستحلب
endbrain	الدماغ الانتهائى
endocarditis	التهاب الشغاف
endocrine gland	الغدة الصماء
endometritis	التهاب بطانة الرحم
endometrium	بطانة الرحم
esophagus	المرىء
esterase	استريز (انزيمات تحلل الاسترات)
estimated dose	الجرعة المستنتجة
estimated human intake	كمية الغذاء المقدرة للانسان
euchromatin	صبغى حقيقى
eukaryote	ذوات النواة الحقيقية
eumycetes	الفطريات الحقيقية
evaporation	تبخير
excision repair	اصلاح الاستئصال
exciting cause	سبب الهياج
excreta	مبرزات الجسم (العرق ـ البول ...)
exotoxin	سم خارجى
experimental animal	حيوانات التجارب
explosiveness	انفجارى
exsanguination	استنزاف الدم
extensor	العضلة الباسطة
external residue	المخلفات الخارجية
external symptom	الاعراض الخارجية
extraction	الاستخلاص

endotoxin	سم داخلى المنشأ
entire experimental period	فترة التجربة الكاملة
environmental poisoning	التسمم البيئى
environmental contaimination	التلوث البيئى
environmental pollution	التلوث البيئى
environmental quality standard	قياسية نوعية البيئة
enzyme system	النظام الانزيمى
eosinocyte	خلايا قابلة للصبغ بالأيوسين
ephemeron	سريع الزوال
epidemiology	علم الاوبئة
epiphora	انهمار الدمع
episome	عناصر وراثية فى خلايا البكتريا
epithelioid cell	خلية طلائية
epithelium	النسيج المبطن
epoxidation	فوق الاكسدة
erosion	تآكل
erythema	الحمامى ـ التهاب جلدى
erythirsm	حمرة
erythrocyte	الكرية الحمراء
eschar	ندبة (من أثر الحرق)
extremely poisonous substance	مادة فى غاية السمية
extremity	اقصى درجات الحالة
extrinsic factor	عامل خارجى ـ عامل عرضى
exuviation	الانسلاخ
eye ball	مقلة العين
eye irritation	هياج العين
F	
fascia	رباط
fasciculate	محزم
fatal dose	جرعة مميتة
fatty degeneration	تحلل الدهون
fatty liver	كبد دهنى (المتدهن)
favus	القرعة (القراع)
fauna	مجموعة الكائنات الحية
feeding deterrent	طارد أو مانع للتغذية
feeding stimulant	منشط للتغذية
female	أنثى
femoral vein	وريد فخذى
fetal membrane	غشاء جنينى
fetus	جنين
fibrin	ليفين
fibrinous	ليفى
fibroma	الورم الليفى
fibromyoma	ورم ليفى عضلى
fibrosis	التليف
fibrous transformation	التحول الليفى
field test	اختبار حقلى
field trial	تجربة حقلية
final body weight	وزن الجسم النهائى
final date of quality guarantee limit	الميعاد النهائى لضمان النوعية حد الضمان
fine granule	مادة محببة ناعمة (دقيقة)
fineness	النعومة
fish-toxicity	السمية على السمك
fit	نوبة مرض
flame ionization detector (FID)	كاشف الاشعال الأيونى
flame photometric detector (FPD)	كاشف الاشعال الضوئى (اللهب)
flame thermionic detector (FTD)	كاشف الاشعال الأيون حرارى
flocculation	تعجن ـ تلبد
flotation	طفو ـ تعويم
flowability*	القابلية للانسياب
Food Sanitatior Law	القانون الصحى الخاص بالغذاء
forced ingestion	هضم اضطرارى
forceps	ملقط
forecast information	معلومات التنبؤ
forest pathology	علم أمراض الغابات
formative action	الفعل التوليدى (التشكيلى)
formulation	مستحضر المبيد
forward mutation	طفرة مبكرة النضج
fraction	كسرة ـ جزء
frequency of use	تكرار الاستعمال
fruit bearing accelerator	مسرع الاثمار (الحمل)
fruit-drop regulator	منظم تساقط الثمار
fruit thinning agent	مادة مخففة للاثمار
fumigant	مدخن ـ مادة تدخين
fumigation	عملية التدخين
fungicidal action	الفعل ضد الفطريات
fungicidal activity	النشاط ضد الفطريات
fungicide	مبيد فطرى
fungilytic action	الفعل المحلل للفطر
fungus	الفطر
fungistatic action	ايقاف مؤقت للنمو الخضرى للفطر
furrow application	معاملة الجور

foamability	القابلية لتكوين الرغاوى
foamy	رغوى
focal	بؤرى
fogging	ضبابى
foliage application	المعاملة على المجموع الخضرى
foliar application	المعاملة على الاوراق
follicle	حوصلة
Food and Agriculture Organization (FAO)	منظمة الاغذية والزراعة
Food and Drug Administration (FDA)	ادارة الاغذية والادوية
food attractant	جاذب للتغذية
food chain	السلسلة الغذائية
food consumption	استهلاك الغذاء
food efficiency	كفاءه التغذية
food factor	عامل الغذاء
Food Hygiene Law	القانون الصحى الخاص بالطعام
food intake	الغذاء المتناول
genital organ	عضو تناسلى
germ-free animal	حيوان خالى من الجراثيم (لا جرثومى)
germ-free rearing	تربية خالية من الجراثيم (لا جرثومية)
germ tube	أنبوبة انبات جرثومية
germinating accelerator	مسرع للانبات
germinating inhibitor	مثبط للانبات
germination	الانبات
gestation period	فترة الحمل
gingivitis	التهاب اللثة
gizzard	القانصة
global ecosystem	النظام البيئى الشامل
glomerulonephritis	التهاب الكبيبات
glomerulus	كبيبة
glossitis	التهاب اللسان
glucose	جلوكوز
glume	العصافة ـ القنابة
glutamic oxaloacetic transaminase (GOT)	جلوتاميك اوكسالو استيك ترانس أمينيز
glutamic pyruvic transaminase (GPT)	جلوتاميك بيروفيك ترانس أمينيز
glycogen	جليكوجين
good agricultural practice	تدريب زراعى جيد
good agricultural use	استخدام زراعى جيد
gramineae	نجيلى ـ عشبى
granulating	تحبيب

fused placenta	مشيمة مدمجة

G

gall	صفراء ـ قرح جلدى
gall bladder	الحوصلة الصفراوية
ganglion cell	خلية عصبية (عقدية)
gangrene	الغنغرينا (المواث)
gastric irrigation	الغسيل المعدى
gastric lavage	غسيل معدى
gastritis	التهاب المعدة
gastrointestinal	معد معوى
gene therapy	العلاج الجينى
general action	الفعل العام
general behavior	السلوك العام
general principles governing the use of food additives	الاساسيات العامة المحددة لاستخدام المواد الاضافية فى الغذاء
general symptom	الفعل العام
general views	المناظر العامة
generation test	اختبار الجيل
ground application	استخدام ارضى
growth curve	منحنى النمو
growth inhibition of flower stalk	مثبط لنمو سويقة الزهرة
growth inhibitor	مثبط للنمو
growth retardant	مؤخر للنمو
guarantee limit	حد الضمان
guideline	الدليل
guinea-pig	خنزير غينيا
gumma	التورم الصبغى

H

haemolysis	تحلل كرات الدم
haemosiderin	حديد الدم (هيموسيدرين)
half-life interval	نصف فترة الحياة
half-value period	نصف فترة القيمة
hamster	الهمستر (حيوان من القوارض)
hardness	الصلابة
hatchability	الفقس
haustorium	ممص النباتات الطفيلية
have a rash	عنده طفح جلدى مؤقت
headache	صداع
heading date	تاريخ عنوانى (تاريخ لا مينى)
healing	التئام ـ اندمال
heart	قلب
heartburn	اللذع ـ حرقة فى فم المعدة

hemangioma	ورم عرقى دموى
hematocrit (HCT)	راسب دموى (هيماتوكريت) (محتويات خلويه فى الدم)
hematological finding	نتيجه مكونات الدم
hematological values	قيم مكونات الدم
hematologic finding	نتيجه مكونات الدم
hematology	بحث الدم
hematoma	ورم دموى
hematopoietic tissue	نسيج مكون الدم
hematoxin	توكسين دموى ـ ذيفان دموى
hemoglobin	هيموجلوبين ـ خضاب الدم
hemolysin	مادة تسبب انحلال الدم
hemolysis	انحلال الدم (زوال الخضاب)
hemorrhage	نزف رئوى وافر
hemorrhagic	نزفى
hepatic function	وظيفة كبدية
icterus	يرقان ـ صفار
identification	تعريف
idiocrasis	انفعال ذاتى
idiosyncrasy	استعداد ذاتى
ileum	اللفائفى
ilium	الحرقفة
immediate action	الفعل الفورى
immunity	مناعة
imperfect stage	طور ناقص
impurity	شوائب ـ عدم نظافة
inactivation	تعطيل النشاط
incidence	حدوث ـ ورود
incision	شق ـ قطع
inconsequential intake	تعطيل التناول المتتابع
incoordination	عدم التناسق
incorporation	اندماج ـ انضمام
increase of blood pressure	زيادة ضغط الدم
increase of body temperature	زيادة حرارة الجسم
indication on label	تعليمات على البطاقة
induction	تأثير ـ استدلال
inert	خامل
inert ingredient	مادة خاملة
infarct	احتشاء ـ انسداد نكروزى
infection cycle	دورة العدوى
infiltrate	يرشح ـ رشاحة
inflammability	قابل للالتهاب

granulating by coating method	تحبب بطريقة التغليف
granulating by wetting method	تحبب بالطريقه المبتله
granulation	التحبب
granulation tissue	نسيج محبب
granule	مادة محببه
granule application	استخدام المحببات
granulocyte	خلية حبيبية
granuloma	الورم الحبيبى
gray matter	مادة الدماغ السنجابية
greater omentum	غشاء أمعاء شحمى كبير
greenhouse test	اختبار فى الصوب
gregarious insect	حشرة رحالة
grinding	يطحن ـ مطحون
gross examination	فحص شامل
gross observation	ملاحظة شاملة
hepatitis	التهاب الكبد
herbicidal action	الفعل ضد الحشائش
herbicidal activity	النشاط ضد الحشائش
herbicide	مبيد حشائش
heterochromatin	تباين اللون (هتيروكروماتين)
high temperature incineration	الحرق فى درجات الحرارة العالية
high tonic glucose solution	محلول جلوكوز عالى التوتر (التركيز)
highly resistant	عالى المقاومة
high volume application	الرش بالحجم الكبير
Hill reaction	تفاعل "هيل" الخاص بالبناء الضوئى
histopathology	علم أمراض الانسجة
hole treatment	معاملة الحفر الموضعية
hordeolum	شعيرة الجفن
hormone	هورمون
host mediated assay	اختبار تقييم العائل الوسيط
host-parasite relationship	العلاقة بين العائل والطفيل
hydrolysate	متحلل بالماء (هيدروليزات)
hydrolytic cleavage	انقسام ناتج عن الانحلال المائى
hydride ion	أيون الايدريد
hydrolysis	التحلل المائى
hydrophile-lipophil balance	التوازن المائى الدهنى
hydrophilic property	صفات حب الماء
hydrophobic property	صفات حب الدهون
hydrops	استسقاء

hydrothorax	استسقاء الصدر
hydroxylation	الهيدروكسلة
hydroxy group	مجموعة الايدروكسيل
hyperemia	تبيغ ـ احتقان
hyperergy	فرط الحساسة
hyperplasia	فرط التكون
hypersensitiveness	فرط الحساسية
hypertention	فرط التوتر
hypertrophy	فرط النمو ـ تضخم
hypoergy	ضعف التجاوب
hypofunction	ضعف النشاط
hypoglycemic state	حالة نقص سكر الدم
hypophysis	النخامية
hypotension	انخفاض ضغط الدم
innocuous	عديم الأذى
inorganic pesticide	مبيد غير عضوي
insecticidal action	الفعل الابادي ضد الحشرات
insecticidal activity	النشاط الابادي ضد الحشرات
insecticide	مبيد حشري
insect pest control	مكافحة آفة حشرية
insect transmission	انتقال بالحشرات
insignificant intake	تناول غير مؤثر
in situ	في موضعه
insulin	انسولين
intact skin	جلد سليم
integrated control (of pest)	مكافحة متكاملة للآفات
inter-genera selectivity	اختيارية بين الاجناس
integument	جليد ـ غشاء
integumentum commune	الجلد
intermediate metabolite	ناتج تمثيل وسيط
intermediate resistance	مقاومة وسطية
internal residue	بقايا داخلية
internal standard	مادة قياسية داخلية
internal symptom	أعراض داخلية
international plant quarantine	حجر زراعي دولي
interstitial	خلالي
intestinal flora	كائنات المعي النباتية
intestine	معي
intoxication	انسمام
intracranial	داخل الجمجمة
intramuscular injection	حقن في العضل
intraperitoneal injection	حقن في البريتون
intravenous injection	حقن في الوريد
intrinsic factor	عامل داخلي
ingestion	ابتلاع
inhalation	انشاق ـ شهيق
inhalation toxicity	السمية عن طريق الاستنشاق
inhibition	تثبيط
inhibition of auxiliary bud sprouting	تثبيط خروج البراعم الجانبية
inhibition of electron transfer	تثبيط انتقال الالكترونات
initial body weight	وزن الجسم الابتدائي
initiation factor	عامل البداية
injection	حقن
injection method	طريقة الحقن
injection rate	معدل الحقن
inoculation	تلقيح ـ تطعيم
irregular-type granule	حبيبات غير منتظمة
irrigation	الري
irritability to skin	سرعة الاثارة للجلد
irritable	قابل للتنبه (الاثارة)
ischaemia	فاقة دموية ـ احتباسية
isolation	عزل
isomer	متشابه
isomerization	التشابه
isozyme	الانزيمات المتشابهة
isthmus	برزخ
itchy	جربان
-itis	التهاب (مرض)

J

jaundice	يرقان
jejunum	المعي الصائم
joint	مفصل
joint action	الفعل المشترك

K

keratin	كراتين ـ مادة قرنية
keratitis	التهاب القرنية
ketone body	جسم كيتوني
kind name	اسم النوع
kidney	كلية
kidney damage	تلف الكلية
Kuderna-danish evaporative concentrator	جهاز تبخير لتركيز المستحلبات
kyphosis	الحدب

L

labelling requirement	متطلبات البطاقة
laboratory test	اختبار معملي
labored respiration	تنفس صناعي

inversion	انقلاب
invertebrate	لا فقارى
in vitro	خارج الانسجه الحية (فى الانابيب)
in vitro metabolic activation assay	تقدير النشاط التمثيلى خارج الجسم
in vivo	فى الجسم الحى
involution	انتكاس
ion exchange	تبادل أيونى
ionophores	استشراد أيونى
iris	الحدقه ـ القزحيه
irradiation	تشعيع
latent period	الفتره المتأخره
latent poisoning	تسمم متأخر
LDH = lactic dehydrogenase	لاكتيك ديهيدروجينيز
leaching	التسرب ـ الترشيح
leakage	التسرب
leiomyoma	ورم عضلى
lesion	ضرر
lethal concentration	تركيز قاتل
lethal dosage	جرعة قاتلة
lethal dose 50 (LD_{50})	الجرعة النصفية القاتلة (ج ق ٥٠)
lethal synthesis	تخليق مميت
leptospirosis	داء اللولبية النحيفة
leucocyte	الكرية البيضاء
leukemia	لوكيميا ـ ابيضاض الدم
leukopenia	نقص كريات الدم البيضا
life cycle	دورة الحياة
life-span toxicity study	دراسة السمية مدى الحياة
lifetime toxicity study	دراسة السمية خلال فترة الحياة
ligament	الرباط الاضافى
lime sulfur	الجير الكبريتى
limit of detectability	حد القياس
limit of detection	حد الكشف
limit of sensitivity	حد الحساسية
linkage	ارتباط
lipid tissue	نسيج دهنى
lipoma	ورم دهنى
lipophilic property	صفات الحب للدهون
liquid formulation	مستحضر سائل
liquid medium	وسط سائل
litter size	حجم البطن
liver	كبد

lachrymal gland	الغده الدمعية
lacrimation	تدمع
lagoon	بحيره ضحله
lamella	صفيحه ـ رقيقة ـ شريحه
landfill	اليابسه
large intestine	المعى الغليظ
larvicide	مبيد ضد اليرقات
larynx	الحنجره
late death	موت متأخر
late seedling	زراعه متأخره
lordosis	البزخ ـ (انحناء العمود الفقرى للأمام)
low volume application	الرش بالحجم القليل
lumbar	قطنى
lumpiness	تدرن
lung	رئة
lutein cell	خلية الجسم الاصفر
luteinization	خروج البويضة من الغلاف
lymphangioma	ورم وعائى ليمفاوى
lymphnode	عقدة ليمفاوية
lymphocyte	خلية ليمفاوية
lytic reaction	تفاعل انحلالى

M

maceration	نقع ـ تعطين
machine oil	زيت ماكينات
macroscopic observation	ملاحظات عينيه
main cause	المسبب الرئيسى
main effect	التأثير الرئيسى
main stem	الساق الرئيسية
male	ذكر
malformation	تشوه
malignancy	ورم خبيث
mammal	ثديى
mammary gland	غدة ثديية
masking	محتجب ـ احتجاب
mass transfer	انتقال الكتلة
maximal dose	الجرعة القصوى
maximum allowable concentration (MAC)	اقصى تركيز مسموح به
maximum no-effect level (MNL)	اقصى مستوى عديم الاثر
maximum safety level	اقصى حد أمان
maximum tolerated dose	اقصى جرعة يمكن تحملها
mean corpuscular	متوسط كريات الهموجلوبين

hemoglobin (MCH)	
mean corpuscular volume (MCV)	متوسط حجم الكريات
mean diameter	متوسط القطر
median knock-down time KT_{50}	نصف الوقت اللازم لحدوث الصرع
median lethal concentration (LC_{50})	نصف التركيز القاتل (ت ق ٥٠)
midbrain	الدماغ المتوسط
midrib	الضلع الاوسط
mild case	حالة معتدلة (غير حادة)
minimal medium	البيئة الدنيا
minimum days from last application to harvst or feeding	اقل فترة فى نهاية التطبيق الحقلي حتى الحصاد أو التغذية
minimum detectable amount	اقل كمية يمكن تقديرها
minimum inhibitory concentration (MIC)	اقل تركيز يحدث تثبيط
minimum lethal dose	اقل جرعة مميتة
minimum toxic level	اقل مستوى سام
miosis	انقسام منصف
miscoding	يخطىء فى الشفرة
mist spray	رش على صورة رذاذ
mist spraying	رش الرذاذ
miticidal action	الفعل ضد الاكاروسات
miticide	مبيد اكاروسى
mitochondria	ميتوكوندريا (الحبيبات الخيطية)
mixed infection	عدوى مختلطة
mixing	خلط
mixture	مخلوط
mixture of pesticide and fertilizer	مخلوط المبيد مع السماد
mode of action	طريقة أو كيفية الفعل
moderate case	حالة متوسطة
moist chamber	حجرة رطبة
moisture content	محتوى الرطوبة
molecular weight	الوزن الجزيئى
monitoring	تحذير ــ ارشاد ــ تنبيه
monkey	قرد
monocyte	كرية موحدة النواة
monosporous culture	مزرعة وحيدة الجراثيم
monstrosity	المسخ
moribund	محتضر (مشرف على الموت)
mortality	موت
liver cirrhosis	تليف الكبد
livid	شاحبة (مزرق اللون)
local action	الفعل الموضعى
local irritation test	اختبار الهياج الموضعى
local views	مناظر محلية
logarithmic phase	طور لوغاريتمى
longitudinal coverage	تغطية طولية
long-term toxicity test	سمية طويلة الامد
median lethal dose (LD_{50})	الجرعة القاتلة النصفية (ج ق ٥٠)
median tolerance limit	نصف الحد المسموح به
medial tolerated limit (TLM)	نصف الحد الممكن تحمله
mediastinum	المنصف
medicine	دواء (علم الطب)
medulla	النخاع (اللب)
medulla oblongata	النخاع المستطيل
medulla spinalis	النخاع الشوكى
medura	النخاع
medura oblongata	النخاع المستطيل
melanoma	ورم قتامينى
melting point	نقطة الانصهار
membrane damage	تحطم الغشاء
mesenchyme	النسيج الاوسط
mesentery	المساريقا
mesoderm	الطبقة المتوسطة
metabolic antagonist	مضاد أيضى
metabolic product	ناتج أيضى (ناتج تمثيلى)
metabolism	التمثيل (الايض)
metabolite	ناتج تمثيل
metachromasia	تبدل التلوين الاصطباغى
metamyelocyte	ما وراء الخلية النخاعية
metaplasia	التبدل الكامل (التنسج)
metastasis	انبثاث
meteorism	تطبل البطن
methanogenic bacterium	بكتريا مولده الميثان
method of multiplying the peak height by the half-wide	طريقة ضرب ارتفاع قمة المنحنى فى نصف العرض
methylation	المعالجة بالميثيل
micelle	تجمعات جزيئية (ميسل)
microbe	ميكروب ــ جرثوم
microbial control	المكافحة الميكروبية
microbial decomposition	الانحلال الميكروبى
microbial insecticide	مبيد حشرى ميكروبى

microbial pesticide	مبيد آفات ميكروبى
microcoulometric detector	كشاف كهربى دقيق
micro-meterology	الارصاد الدقيقة
microscopic examination	فحص ميكروسكوبى
microsome	ميكروسوم
mulching	المهاد
multiple resistance	مقاومة متعددة
muscle	عضلة
muscle fibre	ليفة عضلية
mutagenesis	التبدل الخلقى ــ طفرى
mutagenic	مسبب التحول الخلقى
mutagenicity	التحولية ــ التبدلية
mutation frequency	مرات التحول
mycelium	الغصن الخاص بالفطر
mycoplasma	الميكوبلازما
mydriasis	اتساع الحدقه
myocardial infarction	الذبحة القلبية
myocardium	عضلة القلب
myoma	ورم عضلى النسيج
myositis	التهاب عضلى
myxoma	ورم مخاطى

N

National Council of Pharmacy	المجلس القومى للصيدلة
natural enemy	العدو الطبيعى
natural insecticide	المبيد الحشرى الطبيعى
natural pesticide	مبيد آفات طبيعى
nature conservation	صيانة الطبيعة
nausea	غثيان ــ دوار
necrosis	التنكرز ــ موت موضعى
necropsy = autopsy	تشريح الجثة بعد الوفاة
necropsy finding	نتيجة تشريح الجثة
negatively correlated cross-resistance	الارتباط السالب للمقاومة المشتركة
negligible intake	التعاطى غير المؤثر
nematicidal action	الفعل النيماتودى
nematicide	مبيد نيماتودا
neoplasm	ورم
nephritis	التهاب الكليه
nephrosis	النفرور (داء كلوى)
nervous system	جهاز عصبى
neuroblastoma	الورم العصبى
neuromuscular poison	سم عصبى عضلى
motility	حراك
motoric paralysis	شلل حركى
mouse	فأر
movement in soil	التحرك فى التربة
mucosa	الغشاء المخاطى (الطبقه المخاطيه)
mucous membrane	الغشاء المخاطى
nicht befund (N.B.)	. بدون تعليق (ملاحظة)
ninth decile of consumption	. تسعة أعشار الاستهلاك
no effect level	المستوى عديم الأثر
no ill-effect level	المستوى عديم التأثير المرضى
noma	التهاب الفم الغنغرى
non-biological degradation	انهيار غير حيوى
non effect level	مستوى عديم التأثير
normal value	القيمة العاديه
noxious gass	غاز ضار بالصحة
nucleophilic reaction	تفاعل محب للنواة
nuisance threshold	حد الازعاج
numb libs	فاقد الحس
nursery bed test	اختبار المشتل
number of generation	عدد الاجيال
nursing period	فترة الشتل ــ فترة الحضانه
nursing rate	معدل الشتل (الحضانة)
nutritional requirement	المتطلبات الغذائيه
nystagmus	الرأرأة ــ تذبذب المقلتين

O

objective sample	العينة المستهدفة
obligate parasite	طفيل اجبارى
occult blood	دم مستتر
occupational poisoning	تسمم مهنى
official testing methods for agricultural chemicals	طرق الاختبارات الرسمية للكيماويات الزراعية
off-flavor	غير مقبول الطعم
oil dropping method	طريقة تساقط الزيت
oil solution	محلول زيتى
onset of disease	بداية المرض
optic nerve	عصب بصرى
optic vesicle	حويصلة بصرية
oral administration	المعاملة عن طريق الفم
oral toxicity	السمية عن طريق الفم
ordinary substance	مادة عادية
organ affinity	التوافق العضوى
organ-body weight ratio	النسبة بين وزن العضو والجسم

neurotoxin	توكسن الاعصاب
neutrocyte	خلية متعادلة
neutrophil	كرية بيضاء مصبوغة بالاصباغ المتعادلة
organotrophy	انحياز عضوى
organ weight	وزن العضو
os	عظم
osteoma	عاظمة (ورم عظمى)
osteomyelitis	التهاب نقى العظم
ostiole	فتحة ــ ثغرة
ostium	الفتيحة
outbreak	انفجار (اصابة شديدة)
ovary	مبيض
overall application	تطبيق شامل
overall treatment	معاملة شاملة
ovicidal action	الفعل السام ضد البيض
ovicide	مبيد ضد البيض
oviposition	وضع البيض
oxidation	الأكسدة
oxidant	مادة مؤكسدة
ozonosphere	الطبقة الاوزونية
P	
painting	دهان ــ طلاء
palpitation	خفقان القلب بسرعة
palsy of nerves	شلل الاعصاب
pancreas	بنكرياس
pancreatitis	التهاب البنكرياس
paper chromatography	الفصل الكروماتوجرافى الورقى
paralysis	شلل
parasecretion	فرط الافراز
parasitic wasp	دبور متطفل
parasympathetic nervous system	الجهاز العصبى الباراسمبثاوى
parenchyma	البرنشيمة ــ النسيج الحشوى
parent compound	مركب اساسى
paresthesia	تشويش الحس
particle size	حجم الجسيم
particle size distribution	توزيع حجوم الجسمات
particulate matter	مادة متميزة من الدقائق
parturition rate	معدل الولادة
PAS reaction	تفاعل ب ا س
paste	معجون (عجينة)
pathological finding	الظواهر المرضية
pathological physiology	فسيولوجيا الامراض
pelage	شعر البدن
pelvis	الحوض
penetration	نفاذية
perichondrium	حول الغضروف
periodic acid methenamin (PAM)	ميثان امين حمض السيرايوديك
periodicity	دورية
period of half decay	نصف فترة الفساد
period of prohibited use	فترة منع الاستخدام
periosteum	غشاء يكسو العظام
peripheral nervous system	الجهاز العصبى الطرفى
peritoneal cavity	التجويف البريتونى
peritoneum	البريتون
peritonitis	التهاب البريتون
permissible level	الحد المسموح به
pernicious	خبيث ــ مميت
per se	بذاته ــ جوهريا
per os (p.o.)	عن طريق الفم
persistence in crop	الثبات داخل النبات
persistent toxicity	السمية الدائمة
pest control	مكافحة الآفات
pesticide for soil treatment	مبيد آفات لمعاملة التربة
pesticide for submerged application	مبيد آفات لمعاملات الارض المغمورة بالماء
pesticide pollution	التلوث بالمبيدات
pesticide poisoning	التسمم بالمبيدات
pesticide residue	مخلفات المبيدات
pesticide residue analysis	تحليل مخلفات المبيد
petroleum oil	زيت بترولى
phagocytosis	ابتلاع ــ بلعمة
pharmacological acion	الفعل الدوائى
pharmacological antagonist	تضاد دوائى
pharynx	البلعوم
phenobarbital	الفينوباربيتال
phenolsulfonphthalein excretion (PSP)	اخراج الفينول سلفونافثالين
pheromone	جاذب جنسى (الفورمون)
photoactivation	تنشيط ضوئى
photoalteration	تعديل ضوئى
photochemistry	الكيمياء الضوئية
photodecomposition	انحلال ضوئى
photoisomerization	تشابه ضوئى
photolysis	انحلال بالضوء
photonucleophilic displacement	احلال ضوئى محب للنواة

photophosphorylation system	نظام الفسفرة الضوئية
polyxeny	. بوليكسينى (متعدد التطفل)
pons	جسر (المخيخ)
portalvein	وريد بابى
potassium efflux	تدفق البوتاسيوم
potentiated toxicity	سمية كامنة
potentiation	تقوية الفعل السام
pot test	اختبار الأصص
poultry	الداجنة ـ الفراخ
practical residue limit	حد المخلفات العملى
preanalysis=clean-up	التنظيف من الشوائب قبل التحليل
precision	بالغ الدقة
preclinical experiment	تجربة تجرى قبل اعطاء العلاج الطبى
precursor	سابقة ـ البشير
predisposition	تاهب ـ استعداد
pre-(post-) emergence application	معاملة قبل او بعد الانبات
pregnancy rate	معدل الحمل (الحبل)
pregnancy term	نوع الحمل
pregnant	حامل ـ حبلى
pre-(post-) harvest application	المعاملة قبل او بعد الحصاد
preharvest interval	فترة ما قبل الحصاد
preharvest use	استخدام ما قبل الحصاد
preimplantation loss	الفقد قبل الزراعة (الغرس)
premature beat	دقة غير كاملة
prenatal method	طريقة قبل الولادة
pre-(post-) planting application	طريقة المعاملة قبل او بعد الغرس
preservative	مادة حافظة
pre-(post-) sowing application	المعاملة قبل او بعد البذر
pre-(post-) transplanting herbicide	مبيد حشائش قبل او بعد الشتل
preventive effect	تاثير وقائى
preventive application	المعاملة الوقائية
preventive fungicide	مبيد فطرى وقائى
preventive value	الكفاءة الوقائية
primary emission	انبعاث اولى
primary shock	صدمة أولية
primer effect	تأثير اولى
rash	طفح جلدى
rat	فار
photoreduction	اختزال ضوئى
photosynthesis	تخليق أو بناء ضوئى
physiological active substance	مادة نشطة فسيولوجيا
phytoalexin	الكسين نباتى ـ مادة مهلكة للبكتريا
pia mater	الأم الحنون
pigmentation	تخضب ـ تصبغ
piloerection	انتصاب الشعر
pine resin mixture	مخلوط راتنجات الصنوبر
pituitary	نخامى
placenta	المشيمة
plant foot application	تطبيق تحت النبات
plant growth regulator	منظم نمو نباتى
plant protection	وقاية نبات
plant husbandry	مرقد النبات
Plant Protection Law	قانون وقاية النبات
plant quarantine	حجر زراعى
plasma	البلازما
plasma clot	جلطة البلازما
plasmid	بلازميد
plasmolysis	انحلال البلازما
platelet	صفيحة (من الدم)
pleura	غشاء البلورا
pleurisy	التهاب البلورا
plica	ثنية
pneumonia	التهاب الرئة
point mutation	طفرة موضعية
poison	سم
poison bait	طعم سام
poison bait box	صندوق الطعم السام
poison bait method	طريقة الطعم السام
poisoning diagnosis	تشخيص التسمم
poisoning from agricultural chemicals	التسمم من الكيماويات الزراعية
poisoning mechanism	ميكانيكية التسمم
poisonous bait	طعم سام
poisonous substance	مادة مسممة
pollution	تلوث
pollution control	مكافحة التلوث
pollution-free pesticide	مبيد آفات لا يحدث تلوث
polymerization	البلمرة (تضاعف الاصل)
principal action	الفعل الاساسى
probable safe intake for	حد الامان المحتمل عن

man (PSI)	طريق التناول مع الطعام
probit analysis	تحليل الاحتمالات الاحصائى
proctitis	التهاب المستقيم
proliferation	تشعب (تكاثر)
prolonged action	الفعل طويل الاثر
pronase	البرونيز
propellant	غاز دافع فى الايروسولات
proper timing for application	التوقيت المناسب للتطبيق
prostate	غدة البروستاتا
protective fungicide	مبيد فطرى وقائى
protective value	القيمة الوقائية
protoplasmic poison	سم بروتوبلازمى
provisional standard	القياسية المؤقتة
proximate carcinogen	مادة ذات احتمال تاثير سرطانى
public complaints	شكاوى عامة
pulp	لب
puls	نبض
pupil	انسان العين
purity	نقاوة
purulent	متقيح
pus	قيح (صديد)
pyelonephritis	التهاب الكلية وحوضها
pylorus	فتحة البواب

Q

quadriradial	رباعى الاقطار
quick action	العمل السريع

R

rabies	السعار (الكلب)
rabbit	أرنب
radioactive material	مادة ذات نشاط اشعاعى
radioactive wastes	مخلفات الاشعاع
radioactivity	النشاط الاشعاعى
radioautography	صورة واشعاعيه ذاتية
radiotracer	كاشف الآثار الاشعاعية
Raily's phenomenon	ظاهرة رالى
range-finding feeding study	دراسة مدى التغذية
rapid action	الفعل السريع
rate constant	ثابت المعدل
recombination	اعادة الاتحاد
recombination repair	اعادة الاتحاد بهدف التصحيح
recommendation for pest control	توصيات مكافحة الآفات
recommended concentration	المركز الموصى به
Rec's assay	اختبار ركس
recovery	استرجاع
rectum	المستقيم
recurrence	عوده (تكرار)
red blood cell (RBC)	كرية دموية حمراء
reduced film method	طريقة الفيلم المختزل
reflex	فعل انعكاسى
redness	احمرار
registration	تسجيل
regulation codes	شفرات التنظيم
regulator gene	جين منظم
reinjection	اعادة الحقن
reisolation	اعادة العزل
related substance	ماده شبيهه
releasing factor	عامل الافراز
remedy	علاج (دواء)
remote action	الفعل البعيد
renal cortex	قشرة الكليه
renal tubule	انابيب ناقلة كلويه
repeated application	معامله مكرره
repellency	طارد
repellent	ماده طاردة
repellent action	الفعل الطارد
reproducibility	تكرار حدوث الظاهرة تحت نفس الظروف
reproduction study	دراسة التكاثر
residual activity	النشاط الباقى للمخلفات
residual effectiveness	الفاعلية الباقية للمخلفات
residual flavor	الطعم المتخلف
residual persistence	ثبات المخلفات
residual property	صفات المخلفات
residual toxicity	سمية المخلفات
residue	مخلفات
residue analysis	تحليل المخلفات
respiratory and cardiovascular system	الجهاز التنفسى والقلب وعائى
respiratory system	الجهاز التنفسى
resistance	المقاومة
sclera	الصلبة (احدى طبقات العين)
scoliosis	الجنف (الزور)
scorbutus	داء الحفر

resistant variety	صنف مقاوم
retardation of maturation	تأخير النضج
retention time	الوقت اللازم لظهور قمة منحنى المركب عند التحليل (وقت الاحتفاظ)
retina	الشبكية
retouching application	معاملة منمقة
reuse	اعادة استعمال
reverse osmosis	الاسموزية المعكوسة
reversible	معكوس (مقلوب)
Rf value	قيمة معدل الانسياب
rhabdomyoma	ورم العضلة المخططة
rhesus monkey	قرد هندى صغير الذيل
ribs	ضلوع
ridge application	معاملة الحواف
right crop for right land	المحصول المناسب فى الارض المناسبة
ripening period	فترة النضج
RL_{50}=median residue-life-period	نصف فترة البقاء
rodent control	مكافحة القوارض
rodentia	رتبة القوارض
rodenticide	مبيد لمكافحة القوارض
rooting accelerator	مسرع تكوين الجذور
rosin mixture	مخلوط القلفونية
row treatment	معاملة الخطوط
run-off	السافط ـ الجريان

S

safety agricultural use	الاستخدام الزراعى الامن
safety evaluation	تقييم الأمان
safety factor	عامل الأمان
safety margin	حد الأمان
salivary gland	الغدة اللعابية
salivation	الريالة (اللعاب)
saprophytism	الترمم
sarcolemma	غمد عضلى
sarcoma	ورم لحمى خبيث
scab	جرب الماشية
scapula	العظم الكتفى
sclerosis	تصلب الانسجة
shortwavelength light	ضوء ذو موجات قصيرة
side-effect	تأثير جانبى
sigmoid curve	منحنى شبيه بحرف السين
significant difference	اختلاف معنوى
silver impregnation	تغليف بالفضة
screening	فحص جماعى (اختبارات للتمييز والمقارنة)
secondary emission	الانبعاث الثانوى
secretion	افراز
secure toxic level	حد السمية الآمن
sediment	راسب
seed coating	تغطية البذور
seed disinfectant	مطهر يعامل على البذور
seed disinfection	تطهير التقاوى
seed furrow treatment	معاملة مراقد البذور
seeding time	موسم البذار
seedling stage	طور البادرة
segment	جزء
selective absorption	الامتصاص الاختيارى
selective herbicide	مبيد حشائش متخصص
selective insecticide	مبيد حشرى متخصص
selective toxicity	سمية اختيارية (متخصصة)
sensitivity	حساسية
sensitization	استحساس
serious case	حالة خطيرة
serous	مصلى القوام
serum	مصل
serum biochemistry	الصفات الكيماوية الحيوية للمصل
serum electrolyte	اليكتروليت المصل
serum protein	بروتين المصل
severe case	حالة تحهم
sewage	اقذار البواليع
sex attractant	مادة جاذبة جنسية
sex difference	اختلاف الجنس
sex pheromone	فورمون جنسى (مادة جاذبة جنسية)
sexual organ	عضو جنسى
shape	شكل
shaping	تشكيل
shock organ	عضو الصدمة
short life animal	حيوان ذو دورة حياة قصيرة
shortness of breath	قصر النفس
short-term toxicity test	اختبار السمية على المدى القصير
space fumigant	مدخن فراغى
space fumigation	تدخين فراغى
species difference	اختلاف الانواع
specific activity	النشاط المتخصص
specific antagonist	مضاد متخصص

single active ingredient preparation	مستحضر مادة فعالة مفردة
sinuses	جيوب
site of action	مكان التأثير
size	حجم
skeletal muscle	عضلة هيكلية
skeleton	الهيكل العظمى
skin	جلد
skin irritation	هياج الجلد
slow action	فعل بطىء
sludge disposal	التخلص من الوحل
small intestine	المعى الأوسط
smog	ضباب دخانى
smoking	تدخين
smoking chemicals	كيماويات للتدخين
smooth muscle	عضلة ناعمة (ملساء)
soaking method	طريقة النقع
soil contamination	تلوث التربة
soil disinfectant	مطهر للتربة
soil fumigant	مدخن (مبخر) للتربة
soil incorporation	الدمج فى التربة (الدمج)
soil injection	حقن التربة
soil residue	مخلفات فى التربة
soil sterilant	معقم التربة
soil treatment	معاملة التربة
solar radiation	أشعة الشمس
solid formulation	مستحضر صلب
solid medium	وسط صلب
solubility	الذوبان
solubilization	الذوبانية
solution	محلول
solvent	مذيب
somatic nervous system	الجهاز العصبى البدنى
Sônde	مسبار (لقياس الارتفاعات)
soot	هباب
Soret band	حزمة سوريت

specific gravity	الكثافة النوعية
specific pathogen-free animal	حيوان محصوص خالى من الامراض
specified poisonous substance	مادة ذات سمية متخصصة (مميزة)
spectrometry	قياس الطيف
spermary	الخصية
spermatid	النطفة
spermatogonium	الخلية الجرثومية الذكرية
sphere-type granule	حبيبة ذات شكل كروى
sphincter	العضلة العاصرة
spinal cord	الحبل الشوكى
spine	العمود الفقرى (شوك)
spleen	الطحال
splenitis	التهاب الطحال
spontaneous revertant	ارتداد لحظى
spore germination test	اختبار انبات الجراثيم
sporulation	تبوغ (يتكاثر بالانقسام البوغى)
spot	بقعة ــ لطخة
spot application	معاملة موضعية
spray	رش
spray calendar	جدولة الرش
spray compatibility chart	خريطة التوافق الخلطى بين محاليل الرش
spreader	مادة ناشرة
spreader factor	عامل الانتشار
spreading property	صفات الانتشار
sprouting accelerator	مسرع لخروج الأشطاء
sprouting inhibitor	مثبط لخروج الأشطاء
sputum	بصاق
stab cell	خلية مطعونة
stability	ثبات
stabilizer	مثبت
stabilizing agent	مادة مثبتة
standard deviation	الانحراف القياسى
standard substance	مادة قياسية
starvation	تجويع (جوع)
stasis	الركود الدموى أو المعوى

stationary phase	الوسط الثابت
stature	القامة (القوام)
steam fog method	طريقة البخار الضبابى
sterility	عقم
sterilization	عملية التعقيم
sterilizing action	الفعل التعقيمى

suspensibility	التعلق
susceptive period	فترة التعريض (الشك)
swatch width	عرض مجرة الرش
swelling	انتفاخ
swine	خنزير
sympathetic trunk	جذع سمبثاوى

steric hindrance	اعاقة تأثيرية (فراغية)
sternum	القص (عظم الصدر)
sticker	مادة لاصقة
sticky card	كارت لاصق
stifling feeling	معدية تؤدى للحس
stillbirth	ولادة جنين ميت
stimulation	تنبيه (تحفيز)
stomach	معدة
stomach poison	سم معدى
strain	سلالة
stripping = extracting operation	عملية الاستخلاص
stroma	السدى (نسيج ضام)
structure-selective toxicity	السمية الاختيارية وعلاقتها بالتركيب الكيماوى
stunt	مقصوع (قزمى)
sub-actue toxicity	سمية تحت حادة
sub-chronic toxicity	سمية تحت مزمنة
subcutaneous injection (s.c.)	حقن تحت الجلد
subjective sample	عينة شخصية
sublethal concentration	تركيز غير مميت
submerged application	طريقة المعاملة بالغمر
substituent	بديل
substrate	مادة تفاعل
successive application	تطبيق متتابع
suckling period	فترة الرضاعة
superovulation	تبويض فائق
suppuration	تقيح
suprarenal	فوق الكلوة
surface active agent	مادة ذات نشاط سطحى
surface tension	الجذب السطحى
survival time	فترة البقاء
surviving animal	حيوان حى
susceptibility	الحساسية
symptomatic treatment	معاملة عرضية
synapse	اتصال
syndrome	التزامن (ظهور أعراض مرضية فى وقت واحد)
synergism	تنشيط
synergist	مادة منشطة
synthetic organic pesticide	مبيد عضوى مخلق
systemic action	الفعل الجهازى
systemic effect	التأثير الجهازى
systemic fungicide	مبيد فطرى جهازى
systemic insecticide	مبيد حشرى جهازى

T

tablet	قرص
target organ	هدف
taxis	انحياز (تنسق)
technical	صنعى ــ فنى
temporary acceptable daily intake	الحد اليومى المؤقت المسموح بتناوله
temporary action	الفعل المؤقت
temporary tolerance	الحد المسموح بوجوده مؤقتا
tendon	دابرة (وتر العرقوب)
tentative negligible daily intake	كمية التناول اليومى الممكن تجاهلها
teratogenic	مادة محدثة للتشوهات الخلقية
teratogenicity	ظاهرة التشوهات الخلقية (المسخية)
teratogenicity test	اختبار التشوهات الخلقية
teratology	علم المسوخ والتشوهات
terminal body weight	وزن الجسم النهائى
terminal residue	كمية المخلفات النهائية
test of myelopoietic function	اختبار وظيفة تكوين النخاع العظمى
test organism	كائن حى للاختبارات
test substance	مادة اختبار
testis	الخصية
the Hill reaction	تفاعل هيل الخاص بعملية البناء الضوئى
therapeutical	علاجى (دوائى)
therapeutic effect	تأثير علاجى
therapy	معالجة (مداواة)
thin layer chromatography (TLC)	طريقة الفصل على رقائق الكروماتوجرافى
throat disorder	عدم انتظام عمل الحنجرة
thrombocyte	خلية التجلط
translocating herbicide	مبيد حشائش ينتقل داخل النبات
translocation	انتقال داخل النبات
transport	ينتقل
tremor	ارتعاش (ارتجاف)
trimer	مرتب (منسق)

triplet energy state compound	مركب فى حالة ثلاثيه الطاقة
triradial	ثلاثى الأقطار
trunk painting	اصاغ الجذع
tubercle	درسه (حدبه)
tumor	ورم
two-year dietary administration	اختبار تناول الطعام لمده عامان متتاليان

U

ulcer	قرحه
ulcus	قرح
ulcerous perforation	قرحه نافذه
ultra low volume spray	الرش بالحجم المتناهى فى الصغر
ultraviolet light	الأشعة فوق البنفسجيه
ultimate carcinogen	المسبب النهائى للسرطان
ULV solution	محلول متناهى فى الصغر
unconsciousness	عدم الوعى (الاغماء)
uncoupler	مادة تفك الارتباط
uniform application	تطبيق متجانس
unintentional residue	مخلفات عرضية
unitary hypothesis	الافتراض الوحدوى
universality	العمومية ـ العالمية
unsteady step	خطوة متقلبة
untoward effect	تأثير معاكس
ununiformity of application	عدم تجانس التطبيق
uremia	بولينية الدم
urethra	مجرى البول
urinalysis	تحليل البول
urinary bladder	المثانة البولية
urinary system	الجهاز البولى
urobilinogen	مكون الصفراوين
use-permitted period	فترة السماح بالاستخدام
usual dose	الجرعة العادية
uterus	الرحم

V

vacuolation	تجوف (تكون فجوات)
weed control	مكافحة الحشائش
weeding spectrum	نظام تواجد وانتشار الحشائش
weed killer	قاتل الحشائش
wet rot	عفن طرى
wettability	القابلية للبلل
wettable powder	مسحوق قابل للبلل
wetting agent	مادة مبللة
thrombosis	تجلط
thrombus	جلطة
thymus	الغدة الصعترية الصماء (التيموسيه)
thyroid	درقى
thyroid gland	الغده الدرقيه
timely application	تطبيق زمنى
time-mortality curve	منحنى العلاقة بين الموت والوقت
tissue culture	زراعة الانسجه
tolerance	التحمل
tolerance for pesticide residue	تحمل مخلفات المبيدات
toelrance level	مستوى التحمل
tonic and clonic convulsion	تشنجات توتريه وارتجاجية
tonus	توتر
top dressing	تغطية سطحية
topical application	معاملة قمية (موضعية)
total count	التعداد الكلى
total diet	غذاء كامل
total diet study	دراسة التغذية الكاملة
toxicant	سم
toxic crystal	بللورات سامة
toxic dose	جرعة سامة
toxic group	مجموعة سامة
toxicity	السمية
toxicity to fish	السمية على السمك
toxicological property	الصفات او الخصائص السامه
toxicology	علم دراسة السموم
toxic symptom	اعراض التسمم
toxin	سم (توكسين)
toxoid	تكسيد (توكسين موهن)
trachea	القصبة الهوائيه
transcription	نسخ
transduction	الانتقال العارض
transformation	تحول
transient	زائل (عابر)
vaginal plug	سدادة مهبلية
valid period of registration	الفترة القانونيه للتسجيل
valva	مصراعى
vapor action	الفعل البخارى
vapor pressure	الضغط البخارى
varicella	جدرى الماء
vas deferens	الوعاء الناقل

vector	ناقل
vegetative nervous system	جهاز عصبى لا ارادى
vegetation accelerator	مسرع للانبات
vein	وريد
vena cava	الوريد الأجوف
ventricular flutter and fibrillation	رجفان بطينى وليفى
ventriculus	بطين
vertebra	فقارة
vertigo	دوار أذنى
vesicle	حويصلة
viscosity	لزوجة
visual cortex	قشرة بصرية
vital reaction	تفاعل حيوى
vitiligo	البرص
viviparity insect	حشرة تلد احياء
volatility	تطاير
volatilization	تطيير (تبخير)
vomiting	تقيؤ
vomiting method	طريقة التقيؤ
W	
warm-blood animal	حيوان من ذوات الدم الحار
waste load	حمل فاسد
waste water treatment	معاملة الماء الفاسد
water pollutant pesticide	مبيد ملوث للماء
water pollution	تلوث الماء
water quality	نوعية الماء
water quality criteria	معايير نوعية الماء
water-repellency	طارد للماء
water seal	حاكم لتسرب الماء
water-soluble powder	مسحوق قابل للذوبان فى الماء
weakness	ضعف
weathering	التجوية
white blood cell	كرية دموية بيضاء
white matter	المادة البيضاء
whole body autoradiography	صورة اشعة ذاتية لكل الجسم
wildlife	الحياة البرية
wilt	ذبول
witches broom	مرض مكنسة الساحر على النباتات
World Health Organization (WHO)	منظمة الصحة العالمية
wryneck	صعر العنق
X	
x-body	جسم اكس الناتج عن الاصابة الفيروسية
xylopagy	الزيلوباجى (آكل الخشب)
Y	
yellowing	الاصفرار
Z	
zeolite softener	منعم الزيوليت
zero tolerance	صفر الأمان
zoospore	بوغ حيوانى

رقم الإيداع

٩٥/٧٢١١

I. S. B. N.

977 - 258 - 082 - 9

كتب الدار العربية للنشر والتوزيع

- في العلوم الزراعية :

المحاصيل والبساتين :

- موسوعة عيش الغراب العلمية : .... محمد علي أحمد
  - عيش الغراب البرى والكمأة (الترفاس)
  - زراعة عيش الغراب
  - طهى عيش الغراب وفوائده الغذائية والطبية
  - التدريبات العملية على زراعة الأنواع التجارية
- إنتاج محاصيل الخضر .... أحمد عبدالمنعم حسن
- مقدمة فى علم المحاصيل : أساسيات الانتاج .... عبدالعظيم أحمد وآخرون
- محاصيل الخضر .... طومسون
- أساسيات إنتاج الخضر وتكنولوجيا الزراعات المكشوفة والمحمية .... أحمد عبدالمنعم حسن
- سلسلة العلم والممارسة فى زراعة وإنتاج محاصيل الخضر :

الطماطم - البطاطس - تكنولوجيا الزراعات المحمية «الصوبات»
الخضر الجذرية والساقية والورقية والزهرية - الخضر الثانوية
الخضر الثمرية - القرعيات - البصل والثوم .... أحمد عبدالمنعم حسن

- سلسلة العلم والممارسة فى زراعة وإنتاج الفاكهة :
  - زراعة وإنتاج الفاكهة فى الأراضى الجديدة .... مختار محمد ، محمد الزناتي
  - كروم العنب وطرق إنتاجها .... جميل سوريال وآخرون
  - المشمش .... مختار محمد ، سمير سيف
- سلسلة العلم والممارسة لإنتاج الخضر فى الأراضى الصحراوية :
  - أساسيات إنتاج الخضر فى الأراضى الصحراوية - إنتاج خضروات المواسم الدافئة والحارة
  - إنتاج خضروات المواسم المعتدلة والباردة - إنتاج وفسيولوجيا وإعتماد بذور الخضر
  - تكنولوجيا الزراعات المحمية فى الأراضى الصحراوية .... أحمد عبدالمنعم حسن
- بساتين الفاكهة المتساقطة الأوراق - المستديمة الخضرة .... وليم هـ. تشاندلر
- علم البساتين .... ج . جانيك
- النباتات العطرية ومنتجاتها الزراعية والدوائية .... الشحات نصر ...
- مقدمة فى نبات الزينة .... روى أ. لارسـ...

- للدار العربية كتب أخرى فى : (أمراض محاصيل الخضر - أساسيات ... - مقدمة فى علم تقسيم النبات - فسيولوجيا النبات - أساسيات تربية ال... محاصيل الخضر - تربية النباتات المقاومة للآفات - الأسمدة العضوية والأرا... علم التربة - المدخل فى علم الاستشعار عن بعد).
- كما للدار كتب أخرى فى مجال الإنتاج الحيوانى - الحيوان - الحشرات - الوراثة - علوم وتكنولوجيا الأغذية - التغذية - تلوث البيئة - العلوم الـ... البحتة - العلوم الاجتماعية - العلوم الطبية - كتب أخرى تقوم الدار بتوزيعها

الدار العربية للنشر والتوزيع ٣٢ ش عباس العقا...
مدينة نصر - القاهرة ت : ٢٦٢٥١٥٢ - ٦٢٣٣٣٧٧ .

مطبعة المدينة ٣١٨٤٧٢٤

I. S. B. N. 977-258-082-9